

## *Tese de Doutorado*

**Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**

**Antonio Osimar Sousa da Silva**

**Natal, junho de 2004**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO PARA  
O SETOR DE PETRÓLEO E GÁS - PRH-ANP 14**

**Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto  
Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão  
de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos.**

**Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Química e ao Programa de  
Recursos Humanos Nº 14 da Agência  
Nacional do Petróleo da Universidade  
Federal do Rio Grande do Norte como  
parte dos requisitos necessários para  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.**

**Aluno: Antonio Osimar Sousa da Silva.**

**Orientador: Antonio Souza de Araujo.**

**Natal-RN, Junho de 2004.**

**SILVA, Antonio Osimar Sousa da** - Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química / Programa de Recursos Humanos Nº 14 da Agência Nacional do Petróleo - UFRN.

**Orientador:** Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo.

---

### Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas duas séries de catalisadores mono- e bimetalícos contendo cobalto e/ou ferro suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para aplicação na conversão catalítica de gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos, num processo denominado de síntese de Fischer-Tropsch (SFT). As zeólitas foram cristalizadas pelo método hidrotérmico, sendo em seguida submetida à troca iônica com o íon amônio para gerar os materiais ácidos. As zeólitas na forma ácidas foram impregnadas com soluções aquosas de nitratos de Co e/ou Fe para se obter catalisadores com 9% em massa de metais. Os catalisadores foram caracterizados por: FRX por energia dispersiva, DRX, TG/DTG, IV, MEV, área superficial pelo método de BET, medidas de acidez através de adsorção de n-butilamina, RTP, termogravimetria em atmosfera de H<sub>2</sub> e de O<sub>2</sub>/He, adsorção de H<sub>2</sub> seguida de DTP. A caracterização das zeólitas indicou que estes materiais são altamente cristalinos com propriedades típicas de amostras isentas de materiais amorfos. As análises de DRX dos catalisadores contendo Co e/ou Fe indicou que estes metais estão na forma de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As curvas TG mostraram que a decomposição dos nitratos de Co e Fe impregnados nas zeólitas ocorre em temperaturas inferiores a 400 °C. A partir das micrografias das amostras não foi possível visualizar a presença de cristaltos de Co nem de Fe, indicando que estes metais formaram partículas muito pequenas para serem visualizada por esta técnica. Os perfis de RTP evidenciam que os catalisadores bimetalícos apresentam um comportamento de redução intermediário entre os monometalícos indicando que há uma interação entre o Co e Fe, provavelmente formando uma liga metálica. As medidas de DTP de H<sub>2</sub> juntamente com os dados de diâmetro de partículas obtidos pelo método de Scherrer, indicaram que as dispersões metálicas dos catalisadores bimetalícos foram maiores do que as dos monometalícos. As conversões de CO nas reações de SFT indicaram que os catalisadores bimetalícos são mais ativos do que os monometalícos, sendo que as amostra suportadas na zeólita HZSM-5 maior grau de conversão do as suportadas na HZSM-12. Os catalisadores contendo as maiores concentrações de Fe foram os menos ativos independentemente do suporte. A probabilidade de crescimento da cadeia para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 foram mais baixas do que as das amostras suportadas na zeólita HZSM-12, provavelmente, isto está relacionado à estrutura cristalina da zeólita HZSM-5, que permite uma maior difusão dos reagentes dentro dos seus canais, favorecendo a ocorrência de reações secundárias.

---

**Palavras Chaves:** Síntese Hidrotérmica, Conversão de Gás Natural, Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5, Hidrogenação do CO, Catalisadores de Cobalto e Ferro, Síntese de Fischer-Tropsch

---

### BANCA EXAMINADORA

<b>Presidente:</b>	- Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo	DQ/PPGEQ/UFRN-RN.
<b>Membros:</b>	- Prof. Dr. Dilson Cardoso	DEQ/UFSCar-SP.
	- Prof. Dr. Mohand Benachour	DEQ/UFPE-PE.
	- Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior	DQ/UFRN-RN.
	- Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza	DEQ/PPGEQ/UFRN-RN.

SILVA, Antonio Osimar Sousa da – Synthesis and Characterization of Iron and Cobalt Catalysts Supported in HZSM-12 and HZSM-5 Zeolites to Synthesis Gas Conversion in Hydrocarbons.

---

### **Abstract**

In this work were synthesized two series of mono- and bimetallic catalysts containing cobalt and/or iron supported in the HZSM-12 and HZSM-5 zeolites, for application in the catalytic conversion of synthesis gas in liquid hydrocarbons, by in a process denominated of Fischer-Tropsch Synthesis (FTS). The zeolites were crystallized by the hydrothermal method, following of ionic exchange with the ion ammonium to generate the acid materials. The acid form zeolites were impregnated with aqueous solutions of Co and/or nitrates to obtain catalysts with 9% in mass of metals. The catalysts were characterized for: dispersive energy XRF, XRD, TG/DTG, FTIR, MEV, surface area by BET method, acidity measurements through n-butylamine adsorption, TPR, thermogravimetry in H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/He atmosphere, adsorption of H<sub>2</sub> following by TPD. The zeolites characterization indicated that these materials are highly crystalline with typical properties of samples free from amorphous materials. The XRD analyses of the catalysts containing Co and/or Fe indicated that these metals are in the form of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The TG curves showed that the decomposition of the Co and Fe nitrates impregnated in the zeolites happens in temperatures below 400 °C. Starting from the micrographs of the samples, it was not possible to visualize the presence of crystallites of Co nor of Fe, indicating that these metals formed very small particles for be visualized by this technique. The TPR profiles evidence that the bimetallic catalysts present an intermediate reduction behavior between the monometallics catalysts, indicating that there is an interaction between Co and Fe, probably forming a metallic alloy. The measures of TPD of hydrogen, together with the data of diameter of particles obtained by the Scherrer method, indicated that the dispersions of the bimetallic catalysts were larger than the one of the monometallics. The conversions of CO in the FTS reactions indicated that the bimetallic catalysts are more active than the monometallics. The sample supported in the HZSM-5 zeolite exhibited larger CO conversion than the ones supported in HZSM-12. The catalysts containing the largest concentrations of Fe presents the lower CO conversion in the FTS reaction, independently of the support. The probability of growth of the chain for the catalysts supported in the HZSM-5 zeolite were lower than the one of the samples supported in the HZSM-12 zeolite, probably, this is related to crystalline structure of the HZSM-5 zeolite, that allows a larger diffusion of the molecules inside of their channels, favoring the occurrence of secondary reactions.

---

### **Keywords**

- Hydrothermal synthesis.
- HZSM-12 and HZSM-5 zeolite.
- Cobalt and iron catalysts.
- Natural gas conversion.
- CO hydrogenation.
- Fischer-Tropsch synthesis

## **Dedicatória**

*Dedico este estudo:*

*Aos Meus Pais Francisco Xavier e Maria de Lourdes, Pela Lição de Vida, Educação e Compreensão.*

*Aos Meus Irmãos, Otávio, Osmar, Osivan, Cleide e Keila pelo Apoio e Incentivo ao longo dos meus estudos.*

## Breve Currículo do Autor

Antonio Osimar Sousa da Silva nasceu na cidade de Apodi, estado do Rio Grande do Norte, em 16 de dezembro de 1973. Em 1993 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), concluindo o mesmo no ano de 1997.

Em março de 1998, iniciou o curso de Mestrado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, na área de concentração de desenvolvimento processos químicos. Em agosto de 1999, defendeu a Dissertação intitulada “*Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Aluminofosfato Contendo Nióbio.*”

Em maio de 2000, começou seu estudo ao nível de Doutorado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRN em Natal (RN), submetendo-se à defesa de Tese intitulada “*Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos*”, em 28 de junho de 2004.

## Principais Publicações

1. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; AQUINO, Joana Maria de Farias Barros; ARAUJO, Antonio Souza de; SILVA, José Expedito C; MELO, Dulce Maria de Araújo. Synthesis, characterization, and luminescent properties of MCM-41 and AIMCM-41 mesoporous materials containing Eu(III) ions. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, 2004 (in press).
2. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; AQUINO, Joana Maria de Farias Barros; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; ARAUJO, Antonio Souza de. Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different silica/alumina ratio by thermo-programmed desorption. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, Budapeste, v. 75, 2004 (in press).
3. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; AQUINO, Joana Maria de Farias Barros; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; ARAUJO, Antonio Souza de. Coke removal of the HZSM-12 zeolite with different silica/alumina ratio. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, Budapeste, v. 75, 2004.
4. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; AQUINO, Joana Maria de Farias Barros; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; ARAUJO, Antonio Souza de. Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured materia.l. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, Budapeste, v. 75, 2004.
5. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; ARAUJO, Antonio Souza de; FERNANDES JÚNIOR, Valter José. Catalytic cracking of C5+ gasoline over HY zeolite. *Reaction Kinetics And Catalysis Letters*, Budapest, v. 79, n. 2, p. 257-262, 2003.
6. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; AQUINO, Joana Maria de Farias Barros; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; ARAUJO, Antonio Souza de. Model free-kinetics applied to CTMA+ removal of AIMCM-41 molecular sieves. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, 2003.
7. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; ARAUJO, Antonio Souza de; AQUINO, Joana Maria de Farias Barros; SOUZA, Marcelo José Barros de. Synthesis, characterization and catalytic application of cerium-modified MCM-41. *Journal Of Solid State Chemistry*, Estados Unidos, v. 171, p. 371-374, 2003.
8. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; ARAUJO, Antonio Souza de. Beneficiamento do C5+ do pólo de Guamaré a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas. *Revista Técnica de Energia Petróleo e Gás*, Rio de Janeiro, v. 1, p. 74-78, 2002.
9. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; ARAUJO, Antonio Souza de; SOUZA, Marcelo José Barros de; FERNANDES JÚNIOR, Valter José. Craqueamento catalítico de C5+ sobre a zeólita HZSM-5. *Anais da Associação Brasileira de Química*, São Paulo, v. 50, n. 3, p. 116-120, 2001.
10. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; ARAUJO, Antonio Souza de. Hydrothermal synthesis and thermal characterization of niobium-aluminophosphate with AEL structure. *International Journal Of Inorganic Materials*, New York, v. 3, p. 461-466, 2001.
11. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; ARAUJO, Antonio Souza de; DOMINGOS, Thyronne Barbosa. m-Xylene isomerization in SAPO-11/HZSM-5 mixed catalyst. *Reaction Kinetics And Catalysis Letter*, Budapest, v. 73, n. 2, p. 283-290, 2001.

12. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; SOUZA, Marcelo José Barros de; ARAUJO, Antonio Souza de. Synthesis, characterization and catalytic properties of NbALPO-11. *Reaction Kinetics And Catalysis Letter*, Budapest, v. 74, n. 1, p. 3-10, 2001.
13. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; ARAUJO, Antonio Souza de. Thermogravimetric study of template removal of niobium aluminophosphate. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, Budapest, v. 64, p. 1147-1152, 2001.
14. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; ARAUJO, Antonio Souza de; DINIZ, Jaécio Carlos; SOUZA, Marcelo José Barros de. Hydrothermal crystallization of aluminophosphate molecular sieve with AEL structure. *Anais da Associação Brasileira de Química*, São Paulo, v. 49, n. 2, p. 93-98, 2000.
15. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; ARAUJO, Antonio Souza de; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; DINIZ, Jaécio Carlos. Evaluation of the ALPO-11 crystallinity by thermogravimetry. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, Budapest, v. 56, p. 151-157, 1999.
16. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; ARAUJO, Antonio Souza de; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; DINIZ, Jaécio Carlos; SILVA, Claudia C; SANTOS, Regina Helena A. Hydrothermal synthesis and crystallographic properties of silicoaluminophosphate with different content of silicon. *Materials Research Bulletin*, New York, v. 34, n. 9, p. 1369-1373, 1999.
17. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; FERNANDES JÚNIOR, Valter José; ARAUJO, Antonio Souza de; DINIZ, Jaécio Carlos. Determinação da acidez de silicoaluminofosfato por dessorção de amina via TG. *Anais da Associação Brasileira de Química*, São Paulo, v. 47, n. 4, p. 352-357, 1998.
18. SILVA, Antonio Osimar Sousa da; ARAUJO, Antonio Souza de; DINIZ, Jaécio Carlos; MELO, Rogério Alexandre Alves. Hydrothermal synthesis of cerium aluminofosphate. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 250, p. 532-535, 1997.



## Agradecimentos

- Ao Prof. *Antonio Souza de Araújo*, pela orientação, amizade e apoio demonstrado, não somente neste trabalho, mas ao longo de toda a minha vida acadêmica.
- Ao Programas de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRN (PPGEQ), especialmente a coordenadora Prof. Gorete e os funcionários Mazinha e Medeiros pelo apoio durante este trabalho.
- Ao Programa de Recursos Humanos Nº 14, da Agência Nacional do Petróleo PRH-14/ANP, pela bolsa concedida.
- Ao Ex-Coordenador do PRH-14, Prof. Afonso e aos membros da Comissão Gestora, Professores Osvaldo, Pannir e Tarcílio pelo incentivo.
- Aos colegas do Laboratório de Catálise da UFRN, Joana, Bérghson, José Antonio, Marcos Viviane, Ana Carla, Fransueliton e especialmente a Marcelo J. B. Souza pela amizade e apoio constante durante as atividades experimentais.
- Aos colegas do Laboratório de Combustíveis Regina, Patrícia, Marconi, Amanda e a secretária Jaqueline pelo companheirismo ao longo da realização da pesquisa.
- Ao técnico em análise e amigo, Thyrone B. Domingos pela realização das análises de absorção atômica.
- Ao Laboratório de Materiais Departamento de Química da UFRN, especialmente ao aluno Jardel pelas medidas de adsorção de nitrogênio utilizadas na determinação da área superficial das amostras.
- Ao Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da UFRN, pelas análises de distribuição dos diâmetros médios das partículas dos catalisadores, em especial, a aluna Jeane que operou o granulômetro durante as medidas.

- Ao Técnico do Microscópio Eletrônico de Varredura, Artijose, pela execução das diversas análises de MEV dos materiais.
- Ao Operador do difratômetro de raios X, Tiago, pela realização das dezenas de medidas necessárias a caracterização das amostras.
- A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

## Sumário

<b>Resumo.</b> .....	i
<b>Abstract.</b> .....	ii
<b>Dedicatória.</b> .....	iii
<b>Breve Currículo do Autor.</b> .....	iv
<b>Principais Publicações.</b> .....	v
<b>Agradecimentos.</b> .....	vii
<b>Sumário.</b> .....	ix
<b>Lista de Figuras.</b> .....	xii
<b>Lista de Tabelas.</b> .....	xviii
<b>Lista de Abreviaturas.</b> .....	xx
<b>Lista de Símbolos.</b> .....	xxi
<b>Códigos para Identificação das Amostras.</b> .....	xxiii
<b>1. Introdução e Objetivos.</b> .....	1
<b>1.1 – Introdução.</b> .....	2
<b>1.2 – Objetivos.</b> .....	5
1.2.1 – Objetivo Geral.....	5
1.2.2 – Objetivos Específicos.....	5
<b>2. Revisão da Literatura.</b> .....	7
<b>2.1 – Gás Natural.</b> .....	8
<b>2.2 – Reações de Conversão de Gás Natural.</b> .....	8
2.2.1 – Reforma Catalítica do Metano com Vapor de Água.....	9
2.2.2 – Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono.....	11
2.2.3 – Oxidação Catalítica Parcial do Metano com Oxigênio.....	12
<b>2.3 – Síntese de Fischer-Tropsch</b> .....	13
2.3.1 – Química da Síntese de Fischer-Tropsch.....	14
2.3.2 – Considerações Termodinâmicas sobre a SFT. ....	16
2.3.3 – Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch. ....	17
2.3.4 – Evitando a Cinética de Crescimento da Cadeia.....	22
2.3.5 – Principais Processos Industriais de Síntese de Fischer-Tropsch.....	23

2.3.5.1 – Processos da SASOL.....	23
2.3.5.2 – Processo Mossgas. ....	24
2.3.5.3 – Processo Shell. ....	24
<b>2.4 – Métodos de Preparação de Catalisadores para a SFT.....</b>	<b>26</b>
2.4.1 – Seleção e Síntese dos Suportes.....	26
2.4.1.1 – Síntese de Óxidos através Precipitação.....	27
2.4.1.2 – Síntese Hidrotérmica de Zeólitas.....	28
2.4.2 – Seleção e Deposição da Fase Metálica.....	30
2.4.2.1 – Seleção dos Metais.....	30
2.4.2.2 – Deposição dos Metais. ....	31
2.4.3 – Efeito de Promotores.....	33
2.4.4 – Catalisadores Bimetálicos.....	34
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 – Preparação dos Catalisadores.....</b>	<b>37</b>
3.1.1 – Síntese dos Suportes.....	37
3.1.1.1 – Síntese da Zeólita ZSM-12.....	37
3.1.1.2 – Síntese da Zeólita ZSM-5.....	38
3.1.2 – Calcinação dos Suportes.....	39
3.1.3 – Troca Iônica.....	41
3.1.4 – Deposição dos Metais sobre o Suporte.....	43
<b>3.2 – Caracterização dos Catalisadores.....</b>	<b>45</b>
3.2.1 – Determinação da Composição Química.....	45
3.2.1.1 – Composição dos Suportes.....	45
3.2.1.2 – Concentração de Metais.....	46
3.2.2 – Difração de Raios X.....	46
3.2.3 – Análises Termogravimétricas.....	47
3.2.4 – Determinação do Diâmetro das Partículas.....	48
3.2.5 – Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	48
3.2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
3.2.7 – Determinação da Área Superficial.....	49
3.2.8 – Medidas de Acidez Superficial.....	49
3.2.9 – Redução à Temperatura Programada.....	51
3.2.10 – Análises Termogravimetria em Atmosfera de H <sub>2</sub> .....	52

3.2.11 – Determinação do Percentual de Redução.....	53
3.2.12 – Dessorção a Temperatura Programada de Hidrogênio.....	55
3.2.13 – Determinação do Diâmetro das Partículas por DRX.....	61
<b>3.3 – Testes Catalíticos.....</b>	<b>64</b>
3.3.1 – Calibração dos Equipamentos.....	64
3.3.2 – Reação de Hidrogenação do CO.....	65
<b>4. Resultados e Discussões.....</b>	<b>67</b>
<b>4.1 – Caracterização dos Catalisadores.....</b>	<b>68</b>
4.1.1 – Determinação da Composição Química.....	68
4.1.1.1 – Composição dos Suportes.....	68
4.1.1.2 – Concentração de Metais.....	68
4.1.2 – Difração de Raios X.....	75
4.1.3 – Análises Termogravimétricas.....	85
4.1.4 – Determinação do Diâmetro das Partículas.....	96
4.1.5 – Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	99
4.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	109
4.1.7 – Determinação da Área Superficial.....	112
4.1.8 – Medidas de Acidez Superficial.....	117
4.1.9 – Redução à Temperatura Programada.....	129
4.1.10 – Análises Termogravimetria em Atmosfera de H <sub>2</sub> .....	137
4.1.11 – Determinação do Percentual de Redução.....	145
4.1.12 – Dessorção a Temperatura Programada de Hidrogênio.....	148
4.1.13 – Determinação do Diâmetro das Partículas por DRX.....	157
<b>4.2 – Testes Catalíticos.....</b>	<b>166</b>
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>178</b>
<b>6. Sugestões para Futuros Trabalhos.....</b>	<b>185</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>187</b>

## Lista de Figuras

### Capítulo 2 – Revisão da Literatura

Figura 2.1	Metais que adsorvem CO dissociativamente e não-dissociativamente em temperatura ambiente e de reações de FT.....	15
Figura 2.2	Algumas espécies formadas na superfície de um catalisador de SFT.....	18
Figura 2.3	Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomo de C) calculada a partir da equação ASF em função de $\alpha$ .....	20
Figura 2.4	Mecanismo ara as reações de FT.....	21
Figura 2.5	Esquema simplificado processo SMDS da Shell. ....	25
Figura 2.6	Estrutura da Zeólita ZSM-12, onde se observam os poros de forma elíptica..	29
Figura 2.7	Estrutura da Zeólita ZSM-5, onde se observam os poros de forma elíptica....	30
Figura 2.8	Fatores que afetam as propriedades químicas dos catalisadores bimetálicos .	35

### Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Figura 3.1	Procedimento de calcinação utilizado para a remoção do direcionador orgânico das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5. ....	40
Figura 3.2	Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras. ....	40
Figura 3.3	Diagrama esquemático do sistema de refluxo utilizado na troca iônica. ....	42
Figura 3.4	Diagrama esquemático do sistema de adsorção de bases utilizado para as medidas de acidez.....	50
Figura 3.5	Diagrama esquemático do equipamento utilizado para as análises de RTP....	51
Figura 3.6	Representação esquemática do sistema de reação utilizado para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados. ....	65

### Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Figura 4.1	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 9CoHZ12. ....	69
Figura 4.2	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 6Co3FeHZ12.....	69
Figura 4.3	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 4,5Co4,5FeHZ12.....	70
Figura 4.4	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 3Co6FeHZ12.....	70

Figura 4.5	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 9FeHZ12.....	71
Figura 4.6	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 9CoHZ5. ....	72
Figura 4.7	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 6Co3FeHZ5.....	72
Figura 4.8	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 4,5Co4,5FeHZ5.....	73
Figura 4.9	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 3Co6FeHZ5.....	73
Figura 4.10	Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 9FeHZ5. ....	74
Figura 4.11	Análise de DRX da zeólita ZSM-12 na forma não calcinada.....	75
Figura 4.12	Análise de DRX da zeólita ZSM-5 na forma não calcinada.....	76
Figura 4.13	Análise de DRX do suporte HZSM-12.....	77
Figura 4.14	Análise de DRX do suporte HZSM-5.....	77
Figura 4.15	Análise de DRX do óxido de cobalto $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	78
Figura 4.16	Análise de DRX do óxido de ferro $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	78
Figura 4.17	Análise de DRX da amostra 9CoHZ12.....	79
Figura 4.18	Análise de DRX da amostra 6Co3FeHZ12.....	80
Figura 4.19	Análise de DRX da amostra 4,5Co4,5FeHZ12.....	80
Figura 4.20	Análise de DRX da amostra 3Co6FeHZ12.....	81
Figura 4.21	Análise de DRX da amostra 9FeHZ12. ....	81
Figura 4.22	Análise de DRX da amostra 9CoHZ5. ....	82
Figura 4.23	Análise de DRX da amostra 6Co3FeHZ5.....	82
Figura 4.24	Análise de DRX da amostra 4,5Co4,5FeHZ5.....	83
Figura 4.25	Análise de DRX da amostra 3Co6FeHZ5.....	83
Figura 4.26	Análise de DRX da amostra 9FeHZ5. ....	84
Figura 4.27	Curvas TG/DTG da zeólita ZSM-12 não calcinada mostrando a remoção do direcionador orgânico MTEA.....	85
Figura 4.28	Curvas TG/DTG da zeólita ZSM-5 não calcinada mostrando a remoção do direcionador orgânico TPA. ....	86
Figura 4.29	Curvas TG/DTG mostrando a decomposição do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para formar o $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	88
Figura 4.30	Curvas TG/DTG mostrando a decomposição do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para formar o $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	88
Figura 4.31	Curvas TG/DTG da amostra 9CoHZ12. ....	89
Figura 4.32	Curvas TG/DTG da amostra 6Co3FeHZ12. ....	89
Figura 4.33	Curvas TG/DTG da amostra 4,5Co4,5FeHZ12.....	90

Figura 4.34	Curvas TG/DTG da amostra 3Co6FeHZ12. ....	90
Figura 4.35	Curvas TG/DTG da amostra 9FeHZ12. ....	91
Figura 4.36	Curvas TG/DTG da amostra 9CoHZ5. ....	93
Figura 4.37	Curvas TG/DTG da amostra 6Co3FeHZ5. ....	93
Figura 4.38	Curvas TG/DTG da amostra 4,5Co4,5FeHZ5. ....	94
Figura 4.39	Curvas TG/DTG da amostra 3Co6FeHZ5. ....	94
Figura 4.40	Curvas TG/DTG da amostra 9FeHZ5. ....	95
Figura 4.41	Curvas de distribuição de diâmetro das partículas para a zeólita HZSM-12. .	97
Figura 4.42	Curvas de distribuição de diâmetro das partículas para a zeólita HZSM-5. ...	97
Figura 4.43	Espectros de infravermelho da zeólita HZSM-12. ....	100
Figura 4.44	Espectros de infravermelho da zeólita HZSM-5. ....	100
Figura 4.45	Espectros de infravermelho dos sais precursores. Onde: (a) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . ....	101
Figura 4.46	Espectros de infravermelho do óxido de cobalto $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	102
Figura 4.47	Espectros de infravermelho do óxido de cobalto $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	102
Figura 4.48	Espectros de infravermelho da amostra 9CoHZ12. ....	103
Figura 4.49	Espectros de infravermelho da amostra 6Co3FeHZ12. ....	103
Figura 4.50	Espectros de infravermelho da amostra 4,5Co4,5FeHZ12. ....	104
Figura 4.51	Espectros de infravermelho da amostra 3Co6FeHZ12. ....	104
Figura 4.52	Espectros de infravermelho da amostra 9FeHZ12. ....	105
Figura 4.53	Espectros de infravermelho da amostra 9CoHZ5. ....	106
Figura 4.54	Espectros de infravermelho da amostra 6Co3FeHZ5. ....	106
Figura 4.55	Espectros de infravermelho da amostra 4,5Co4,5FeHZ5. ....	107
Figura 4.56	Espectros de infravermelho da amostra 3Co6FeHZ5. ....	107
Figura 4.57	Espectros de infravermelho da amostra 9FeHZ5. ....	108
Figura 4.58	Micrografia de varredura da zeólita HZSM-12 com ampliação de 2500X. ....	109
Figura 4.59	Micrografia de varredura da zeólita HZSM-12 com ampliação de 20000X. ..	109
Figura 4.60	Micrografia de varredura da zeólita HZSM-5 com ampliação de 350X. ....	110
Figura 4.61	Micrografia de varredura da zeólita HZSM-5 com ampliação de 3600X. ....	110
Figura 4.62	Micrografia de varredura da amostra 9CoHZ5, com ampliação de 3500X. ....	111
Figura 4.63	Micrografia de varredura da amostra 9CoHZ5, com ampliação de 10000X. ...	112
Figura 4.64	Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ a 77 K do suporte HZSM-12. ....	113
Figura 4.65	Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ a 77 K do suporte HZSM-5. ....	113



Figura 4.66	Ajuste dos dados de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K do suporte HZSM-12 ao modelo t-plot de Boer et al. (1966). .....	114
Figura 4.67	Ajuste dos dados de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K do suporte HZSM-5 ao modelo t-plot de Boer et al. (1966). .....	114
Figura 4.68	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra HZSM-12. ....	118
Figura 4.69	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra HZSM-5. ....	119
Figura 4.70	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 9CoHZ12. ....	120
Figura 4.71	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 6Co3FeHZ12. ....	120
Figura 4.72	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 4,5Co4,5FeHZ12. ....	121
Figura 4.73	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 3Co6FeHZ12. ....	121
Figura 4.74	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 9FeHZ12. ....	122
Figura 4.75	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 9CoHZ5. ....	124
Figura 4.76	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 6Co3FeHZ5. ....	124
Figura 4.77	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 4,5Co4,5FeHZ5. ....	125
Figura 4.78	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 3Co6FeHZ5. ....	125
Figura 4.79	Curvas TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 9FeHZ5. ....	126
Figura 4.80	Perfil RTP do óxido de cobalto Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	130
Figura 4.81	Perfil de RTP do óxido de ferro Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	130
Figura 4.82	Perfil de RTP da amostra 9CoHZ12. ....	132
Figura 4.83	Perfil de RTP da amostra 6Co3FeHZ12. ....	132
Figura 4.84	Perfil de RTP da amostra 4,5Co4,5FeHZ12. ....	133
Figura 4.85	Perfil de RTP da amostra 3Co6FeHZ12. ....	133
Figura 4.86	Perfil de RTP da amostra 9FeHZ12. ....	134
Figura 4.87	Perfil de RTP da amostra 9CoHZ5. ....	134
Figura 4.88	Perfil de RTP da amostra 6Co3FeHZ5. ....	135
Figura 4.89	Perfil de RTP da amostra 4,5Co4,5FeHZ5. ....	135
Figura 4.90	Perfil de RTP da amostra 3Co6FeHZ5. ....	136
Figura 4.91	Perfil de RTP da amostra 9FeHZ5. ....	136
Figura 4.92	Curva DTG mostrando a redução do Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em H <sub>2</sub> . ....	138
Figura 4.93	Curva DTG mostrando a redução do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em H <sub>2</sub> . ....	138
Figura 4.94	Curva DTG mostrando a redução da amostra 9CoHZ12 em H <sub>2</sub> . ....	139
Figura 4.95	Curva DTG mostrando a redução da amostra 6Co3FeHZ12 em H <sub>2</sub> . ....	139
Figura 4.96	Curva DTG mostrando a redução da amostra 4,5Co4,5FeHZ12 em H <sub>2</sub> . ....	140

Figura 4.97	Curva DTG mostrando a redução da amostra 3Co6FeHZ12 em H <sub>2</sub> .	140
Figura 4.98	Curva DTG mostrando a redução da amostra 9FeHZ12 em H <sub>2</sub> .	141
Figura 4.99	Curva DTG mostrando a redução da amostra 9CoHZ5 em H <sub>2</sub> .	141
Figura 4.100	Curva DTG mostrando a redução da amostra 6Co3FeHZ5 em H <sub>2</sub> .	142
Figura 4.101	Curva DTG mostrando a redução da amostra 4,5Co4,5FeHZ5 em H <sub>2</sub> .	142
Figura 4.102	Curva DTG mostrando a redução da amostra 3Co6FeHZ5 em H <sub>2</sub> .	143
Figura 4.103	Curva DTG mostrando a redução da amostra 9FeHZ5 em H <sub>2</sub> .	143
Figura 4.104	Curva termogravimétrica da oxidação do catalisador 9CoHZ12.	146
Figura 4.105	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 9CoHZ12.	148
Figura 4.106	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 6Co3FeHZ12.	149
Figura 4.107	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 4,5Co4,5FeHZ12.	149
Figura 4.108	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 3Co6FeHZ12.	150
Figura 4.109	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 9FeHZ12.	150
Figura 4.110	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 9CoHZ5.	153
Figura 4.111	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 6Co3FeHZ5.	153
Figura 4.112	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 4,5Co4,5FeHZ5.	154
Figura 4.113	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 3Co6FeHZ5.	154
Figura 4.114	Perfil de DTP de H <sub>2</sub> para a amostra 9FeHZ5.	155
Figura 4.115	Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) HZSM-12, (c) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	157
Figura 4.116	Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 9CoHZ12, (b) HZSM-12.	158
Figura 4.117	Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 6Co3FeHZ12, (b) HZSM-12.	158
Figura 4.118	Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 4,5Co4,5FeHZ12, (b) HZSM-12.	160
Figura 4.119	Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 3Co6FeHZ12, (b) HZSM-12.	160
Figura 4.120	Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 9FeHZ12, (b) HZSM-12.	161
Figura 4.121	Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) HZSM-5, (c) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	162
Figura 4.122	Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a)	

9CoHZ5, (b) HZSM-5.....	162
Figura 4.123 Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 6Co3FeHZ5, (b) HZSM-5.....	163
Figura 4.124 Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 4,5Co4,5FeHZ5, (b) HZSM-5.....	164
Figura 4.125 Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 3Co6FeHZ5, (b) HZSM-5.....	165
Figura 4.126 Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 9FeHZ5, (b) HZSM-5.....	165
Figura 4.127 Curvas de conversão de CO em função do tempo para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12.....	167
Figura 4.128 Curvas de conversão de CO em função do tempo para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5.....	168
Figura 4.129 Curvas de conversão de CO após a reação atingir o estado estacionário em função da concentração de Co e/ou Fe nas amostras.....	169
Figura 4.130 Digrama ASF dos produtos da amostra 9CoHZ12.....	170
Figura 4.131 Digrama ASF dos produtos da amostra 6Co3FeHZ12.....	171
Figura 4.132 Digrama ASF dos produtos da amostra 4,5Co4,5FeHZ12.....	171
Figura 4.133 Digrama ASF dos produtos da amostra 3Co6FeHZ12.....	172
Figura 4.134 Digrama ASF dos produtos da amostra 9FeHZ12.....	172
Figura 4.135 Digrama ASF dos produtos da amostra 9CoHZ5.....	173
Figura 4.136 Digrama ASF dos produtos da amostra 6Co3FeHZ5.....	173
Figura 4.137 Digrama ASF dos produtos da amostra 4,5Co4,5FeHZ5.....	174
Figura 4.138 Digrama ASF dos produtos da amostra 3Co6FeHZ5.....	174
Figura 4.139 Digrama ASF dos produtos da amostra 9FeHZ5.....	175

## Lista de Tabelas

### Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Tabela 3.1	Massa(s) de nitrato de cobalto e/ou de ferro necessárias para se impregnar 5g de HZSM-12 ou HZSM-5 com 9% de metais.....	43
------------	--	----

### Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Tabela 4.1	Composições químicas das amostras de HZSM-12 e HZSM-5.....	68
Tabela 4.2	Concentração de Co e Fe nos catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 determinadas por fluorescência de raios X por energia dispersiva.....	71
Tabela 4.3	Concentração de Co e Fe nos catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva.....	74
Tabela 4.4	Quantificação das etapas de perda de massa das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5..	86
Tabela 4.5	Quantificação das etapas de perda de massa associadas à decomposição dos nitratos de cobalto e/ou ferro impregnados na zeólita HZSM-12.....	92
Tabela 4.6	Quantificação das etapas de perda de massa associadas à decomposição dos nitratos de cobalto e/ou ferro impregnados na zeólita HZSM-5.....	96
Tabela 4.7	Distribuição de tamanhos das partículas para as amostras suportadas na zeólita HZSM-12.....	98
Tabela 4.8	Distribuição de tamanhos das partículas para as amostras suportadas na zeólita HZSM-5.....	98
Tabela 4.9	Atribuições para as principais bandas de absorção no infravermelho das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 utilizadas como suportes.....	99
Tabela 4.10	Principais dados obtidos das análises de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos suportes HZSM-12 e HZSM-5.....	115
Tabela 4.11	Dados de área superficial determinada pelo método de BET para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12.....	116
Tabela 4.12	Dados de área superficial determinada pelo método de BET para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5.....	117
Tabela 4.13	Valores das áreas superficiais relatados na literatura para os principais óxidos de cobalto e ferro.....	117

Tabela 4.14	Quantificação dos eventos de perda de massa associados a dessorção da n-butilamina da zeólita HZSM-12 antes e após a impregnação de Co e Fe. ....	123
Tabela 4.15	Quantificação dos eventos de perda de massa associados a dessorção da n-butilamina da zeólita HZSM-5 antes e após a impregnação de Co e Fe. ....	127
Tabela 4.16	Concentrações dos sítios ácidos de Brønsted determinadas por composição química e adsorção de n-butilamina. ....	128
Tabela 4.17	Grau de redução dos catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 obtido por TG/DTG em atmosfera redutora de H <sub>2</sub> . ....	144
Tabela 4.18	Grau de redução dos catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 obtido por TG/DTG em atmosfera redutora de H <sub>2</sub> . ....	145
Tabela 4.19	Grau de redução dos catalisadores de cobalto e/ou ferro suportados na zeólita HZSM-12. ....	146
Tabela 4.20	Grau de redução dos catalisadores de cobalto e/ou ferro suportados na zeólita HZSM-5. ....	147
Tabela 4.21	Quantidade de hidrogênio adsorvida e área metálica dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12. ....	151
Tabela 4.22	Diâmetro dos cristalitos metálicos determinados por adsorção de H <sub>2</sub> para os catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12. ....	152
Tabela 4.23	Quantidade de hidrogênio adsorvida e área metálica dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-5. ....	155
Tabela 4.24	Diâmetro dos cristalitos metálicos determinados por adsorção de H <sub>2</sub> para os catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-5. ....	156
Tabela 4.25	Diâmetro dos cristalitos metálicos determinados por alargamento da linha de DRX para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12. ....	159
Tabela 4.26	Diâmetro dos cristalitos metálicos determinados por alargamento da linha de DRX para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5. ....	163
Tabela 4.27	Seletividade a metano dos catalisadores de Co e Fe suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5. ....	176
Tabela 4.28	Seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia das amostras suportadas na zeólita HZSM-12. ....	177
Tabela 4.29	Seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia das amostras suportadas na zeólita HZSM-5. ....	177

## Lista de Abreviaturas

AA	Absorção Atômica
ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DCT	Detector de condutividade térmica
DRX	Difração de raios X
DTG	Diferencial termogravimetria
DTP	Dessorção a temperatura programada
FRX	Fluorescência de raios X
FT	Fischer-Tropsch
GNL	Gás natural liquefeito
GLP	Gás liquefeito de petróleo
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MTEACl	Cloreto de metiltrietilamônio
PIE	Ponto isoelétrico
RTP	Redução à temperatura programada
SASOL	South African Synthetic Oil Limited
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
SMDS	Shell Middle Distillate Synthesis
TG	Termogravimetria
TPABr	Brometo de tetrapropilamônio

## Lista de Símbolos

$A_m$	Área metálica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$A_{Co}$	Área metálica do cobalto ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$A_{Fe}$	Área metálica do ferro ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$A_{Co-Fe}$	Área metálica dos catalisadores bimetálicos ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$C_{CH_4}$	Concentração de $\text{CH}_4$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )
$C_{CO}$	Concentração de $\text{CO}$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )
$C_{CO+CH_4}$	Concentração de $\text{CO} + \text{CH}_4$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )
$C_{eaH_2}$	Coefficiente estequiométrico da adsorção de hidrogênio
$\%Co$	Percentual de cobalto na amostra
$\%D_{c\_Co}$	Dispersão metálica percentual corrigida do cobalto
$\%D_{c\_Co-Fe}$	Dispersão metálica percentual corrigida dos catalisadores bimetálicos
$\%D_{c\_Fe}$	Dispersão metálica percentual corrigida do ferro
$\%D_{c\_m}$	Dispersão metálica percentual corrigida do metal $m$
$\%D_{nc\_Co}$	Dispersão metálica percentual não-corrigida do cobalto
$\%D_{nc\_Co-Fe}$	Dispersão metálica percentual não-corrigida dos catalisadores bimetálicos
$\%D_{nc\_Fe}$	Dispersão metálica percentual não-corrigida do ferro
$\%D_{nc\_m}$	Dispersão metálica percentual não-corrigida do metal $m$
$\%Fe$	Percentual de ferro na amostra
$\%R_{Co}$	Percentual de redução do cobalto
$\%R_{Co-Fe}$	Percentual de redução dos metais $\text{Co}$ e $\text{Fe}$ nos catalisadores bimetálicos
$\%R_{Fe}$	Percentual de redução do ferro
$\%R_m$	Percentual de redução do metal
$d_{Co}$	Diâmetro de uma partícula esférica de cobalto obtido por DRX (nm)
$d_{Co_3O_4}$	Diâmetro de uma partícula esférica de $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtido por DRX (nm)
$d_{c\_Co}$	Diâmetro médio corrigido do cobalto (nm)
$d_{c\_Co-Fe}$	Diâmetro médio corrigido dos catalisadores bimetálicos (nm)
$d_{Fe}$	Diâmetro de uma partícula esférica de ferro obtido por DRX (nm)
$d_{Fe_2O_3}$	Diâmetro de uma partícula esférica de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtido por DRX (nm)
$d_{c\_Fe}$	Diâmetro médio corrigido do ferro (nm)
$d_{hkl}$	Dimensão do cristal perpendicular ao plano $hkl$ de difração (nm)
$d_{c\_m}$	Diâmetro médio corrigido do metal $m$ (nm)
$d_{nc\_Co}$	Diâmetro médio não-corrigido do cobalto (nm)
$d_{nc\_Co-Fe}$	Diâmetro médio não-corrigido dos catalisadores bimetálicos (nm)
$d_{nc\_Fe}$	Diâmetro médio não-corrigido do ferro (nm)
$d_{nc\_m}$	Diâmetro médio não-corrigido do metal $m$ (nm)
$K$	Constante de Scherrer,
$M_{O_2}$	Ganho de massa de $\text{O}_2$ nas análises de TG ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
$MM_{Co}$	Massa molar do cobalto ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$MM_{Co_3O_4}$	Massa molar do $\text{Co}_3\text{O}_4$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$MM_{Fe}$	Massa molar do ferro ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$MM_m$	Massa molar do metal ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$N_{Av}$	Número de Avogadro ( $\text{at mol}^{-1}$ )
$Q_{H_2}$	Quantidade de hidrogênio adsorvida em uma monocamada ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
$x_{CO}$	Conversão de $\text{CO}$ na reação de FT.

$X_{Co}$	Fração molar relativa do cobalto
$X_{Fe}$	Fração molar relativa do ferro
$\alpha$	Probabilidade de crescimento da cadeia da equação de ASF
$\beta_{1/2}$	Largura a meia altura corrigida da linha de difração (rad.)
$\theta_{hkl}$	Metade do valor do ângulo do pico de difração (rad)
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação X empregada (nm)
$\rho_{Co}$	Densidade do cobalto ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_{Co_3O_4}$	Densidade do $\text{Co}_3\text{O}_4$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_{Fe}$	Densidade do ferro ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_{Fe_2O_3}$	Densidade do $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_m$	Densidade do metal $m$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\sigma_{Co}$	Densidade de sítios de cobalto ( $\text{at m}^{-2}$ )
$\sigma_{Fe}$	Densidade de sítios de ferro ( $\text{at m}^{-2}$ )
$\sigma_m$	Densidade de sítios metálicos do metal $m$ ( $\text{at m}^{-2}$ )



## Código Utilizado para Identificação das Amostras

Neste estudo existem dois tipos distintos de amostras:

- As amostras de suporte, que são as zeólitas: HZSM-12 com razão molar Si/Al=29,3 e HZSM-5 com razão molar Si/Al=23,7;
- As amostras de HZSM-12 e HZSM-5 contendo metais, quais são obtidas através de impregnação por via úmida a partir de soluções aquosas de nitrato de cobalto e ferro.

As amostras contendo metais subdividem-se em dois grupos: As monometálicas que contém apenas um metal (cobalto ou ferro) impregnado sobre os suportes; e as amostras bimetalicas que contém quantidades variáveis de cobalto e ferro depositados conjuntamente sobre os mesmos suportes.

A partir dos diversos tipos de amostras foi definida uma forma codificada mais prática para se referir aos vários tipos de materiais que foram sintetizados neste trabalho, conforme exemplificamos abaixo:

Código para as amostras de suporte:

**HZR**

Onde:

**HZ** = Significa que a amostra é uma zeólita na forma ácida

**R** = Letra que indica o tipo de estrutura da zeólita.

Código para as amostras contendo metais: **$N_1CoN_2FeHZR$ .**

Onde:

Os símbolos **HZ** e **R** têm o mesmo significado já definido. **$N_1$**  = Número que indica a percentagem mássica de cobalto impregnada. **$N_2$**  = Número que indica a percentagem mássica de ferro impregnada.Obs.: 1 - A soma dos número  **$N_1 + N_2$**  é sempre igual a 9 %.2 - As amostra que apresentam apenas um número ( **$N_1$**  ou  **$N_2$** ) são as amostras que contém apenas um metal (monometálicas)

Exemplos:

Amostra de suporte:**HZ5****HZ** = zeólita na forma ácida**5** = indica zeólita ZSM-5.Amostra impregnada com metais:**4,5Co4,5FeHZ5****HZ** = zeólita na forma ácida**5** = indica zeólita ZSM-5.**4,5Co** = contém 4,5% de cobalto impregnado.**4,5Fe** = contém 4,5% de ferro impregnado.**9,0CoHZ12****HZ** = zeólita na forma ácida**12** = indica zeólita ZSM-12.**9,0Co** = contém 9,0% de cobalto impregnado.

---

---

# Capitulo 1

## Introdução e Objetivos

---

---

# 1 - Introdução e Objetivos

## 1.1 - Introdução

A conversão catalítica de gás natural em produtos químicos de maior valor econômico, vem sendo intensamente estudada em vários países do mundo, devido ao seu grande interesse comercial. Atualmente, a maior parte do metanol produzido no mundo tem como matéria-prima o gás natural. Quase metade de todo o  $H_2$  produzido no mundo vem da conversão catalítica de gás natural com vapor de água (Armor, 1999).

As reservas mundiais de gás natural somam mais de 155 trilhões metros cúbicos (BP Statistical Review of World Energy, 2003, p. 20), isto equivale em termos energéticos a 143 bilhões de toneladas de óleo. As reservas mundiais de petróleo somam cerca de 142,7 bilhões de toneladas (BP Statistical Review of World Energy, 2003, p. 4), portanto, as quantidades de gás natural e de petróleo são equivalentes em termos energéticos. Contudo, aproximadamente a metade do gás natural, se encontra em áreas distantes dos mercados consumidores, e nem sempre é economicamente viável o transporte deste gás por grandes distâncias.

O mundo atual é dependente do transporte de combustíveis líquidos, portanto a conversão de gás natural em áreas remotas para combustíveis líquidos é uma alternativa viável para o aproveitamento econômico de muitas destas reservas. Como exemplo de uma possível aplicação destas fontes remotas, a tecnologia atual de conversão poderia fornecer cerca de 100.000 bpd de combustíveis de alta qualidade por uns 20 anos a partir de uma reserva com somente 0,17 trilhões de metros cúbicos de gás (Wender, 1996).

Dentre as tecnologias mais viáveis para a conversão de gás natural em hidrocarbonetos podemos destacar a síntese de Fischer-Tropsch (SFT), a qual consiste em submeter o gás natural a uma reação de reforma com vapor de água para se obter uma mistura de CO e  $H_2$ , denominada de gás de síntese. Esta mistura, que é muito mais reativa que o metano (principal fração do gás natural), é convertida em hidrocarbonetos como: gasolina, diesel, óleos lubrificantes, etc. através de uma reação de hidrogenação, sobre catalisadores metálicos a base de metais do grupo VIII da tabela periódica, principalmente, cobalto, ferro, níquel e rutênio (Wender, 1996).

O Brasil possui reservas de gás natural na região amazônica que são praticamente inexploradas devido a sua grande distância dos principais mercados consumidores. O governo brasileiro implantou, recentemente, uma política de energia que pretende aumentar a

participação do gás natural na matriz energética nacional. Desse modo, uma das alternativas para a utilização imediata do gás natural da Amazônia seria a sua conversão em combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch, portanto o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para a obtenção de combustíveis a partir do gás natural é um tema de extrema importância para o melhor aproveitamento econômico do gás das áreas remotas.

A produção atual de gás natural do Brasil é de 30 milhões de m<sup>3</sup>/dia, sendo que nos próximos 6 anos se prevê um crescimento de 14,2% ao ano, atingindo-se uma produção de 77 milhões de m<sup>3</sup>/dia em 2010. No contexto regional, o Rio Grande do Norte possui reservas provadas de gás natural de aproximadamente 35 bilhões de metros cúbicos, sendo sua produção atual da ordem de 4 milhões de m<sup>3</sup>/dia (ONIP, 2004). A maior parte da produção do estado é exportada para os Estados de Pernambuco, Paraíba e Ceará através do *Gasoduto Nordeste*. Os novos investimentos da Petrobrás S. A. no processamento de gás natural no estado prevêem a construção de uma terceira unidade de processamento de gás natural (UPGN III) a qual possibilitará um aumento na produção para 6 milhões de m<sup>3</sup>/dia em 2010. Estes dados indicam a grande importância da indústria do gás natural para o desenvolvimento, não só do Estado do Rio Grande do Norte, mas também dos Estados vizinhos.

Um dos principais problemas da SFT é a composição dos combustíveis obtidos por este processo, que são formados principalmente por hidrocarbonetos saturados lineares e olefinas terminais com ampla distribuição de número de carbono que exigem a construção de plantas complexas para a separação e/ou conversão das faixas indejesadas em produtos mais econômicos através de reações de craqueamento, no caso dos hidrocarbonetos mais pesados e de reações de oligomerização e/ou isomerização para os produtos mais leves, de modo a maximizar as quantidades de combustíveis líquidos produzidos por este processo. Desse modo, a maioria dos novos processos industriais para a síntese de Fischer-Tropsch possuem uma etapa para conversão de frações de hidrocarbonetos pesados em gasolina, diesel, querosene de aviação, etc. A Shell Co. opera uma planta na Malásia, para conversão de gás natural em hidrocarbonetos via SFT cuja a etapa final é um hidrocraqueamento de parafinas/olefinas pesadas (Sie, et al.,1991). Recentemente, a Sasol Co. e a Chevron-Texaco Co. anunciaram uma *joint-venture* para a construção de plantas de SFT baseada em gás natural, que utilizam um processo misto desenvolvido pelas duas companhias, sendo que a Sasol é a responsável pela conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos pesados, utilizando uma tecnologia baseada em reatores trifásicos, conhecida como *Sasol SPD*, onde o catalisador sólido é dispenso uma fase líquida formada por parafinas pesadas. Enquanto que a Chevron-Texaco emprega um processo de isocraqueamento (*Isocracking*) ou de

isodesparafinização (*Isodewaxing*) para a produção de combustíveis ou óleo base para lubrificantes, respectivamente (Chang, 2000), a partir dos hidrocarbonetos pesados produzidos no processo *Sasol SPD*. Desse modo, O desenvolvimento de novas tecnologias para a SFT que possam maximizar a conversão do gás de síntese para os produtos desejados (gasolina, diesel, etc.), tornaria este processo muito mais atraente do ponto de vista econômico.

Neste projeto foi estudada a conversão catalítica de gás de síntese em hidrocarbonetos utilizando-se catalisadores heterogêneos contendo ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5. Estes materiais são conhecidos por apresentarem propriedades de seletividade de forma, ou seja, as moléculas que podem reagir ou serem formadas dentro de seus poros devem possuir dimensões compatíveis com o diâmetro dos canais da zeólita. A escolha destas zeólitas como suporte tem como objetivo verificar a influência do sistema de poros (unidimensional na HZSM-12 e tridimensional na HZSM-5) sobre as propriedades dos produtos formados na SFT, uma vez que os hidrocarbonetos formados nos sítios metálicos do catalisador podem sofrer reações secundárias, tais como: isomerização, craqueamento, oligomerização, etc., sobre os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis localizados dentro dos poros das zeólitas, alterando a forma e tamanho das moléculas de hidrocarbonetos produzidas pela reação inicial. Estas propriedades das zeólitas podem ser de extrema importância nas reações de conversão de gás natural em hidrocarbonetos, uma vez que podem direcionar os produtos formados sobre estes catalisadores dentro de uma faixa estreita de número de carbono maximizando a produção de combustíveis como gasolina e diesel, portanto a síntese de catalisadores suportados em zeólitas para a utilização na SFT é um tema de grande relevância para o melhor aproveitamento econômico do gás natural.

## 1.2 - Objetivos

### 1.2.1 - Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal sintetizar e caracterizar duas séries de catalisadores mono- e bimetálicos contendo cobalto e/ou ferro suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para aplicação na conversão catalítica de gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos, num processo denominado de síntese de Fischer-Tropsch.

### 1.2.2 - Objetivos Específicos

- Sintetizar as zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 com baixas razões Si/Al (entre 30 e 40), em seguida convertê-la na forma ácida através de troca iônica com o íon  $\text{NH}_4^+$ ;
- Depositar 9% em massa dos metais cobalto e ferro em três diferentes proporções (Co:Fe = 6:3; 4,5:4,5 e 3:6) através de impregnação simultânea de soluções aquosas dos nitratos destes metais sobre as zeólitas HZSM-12 e HZSM-5, de modo a se obter os catalisadores bimetálicos e comparar sua performance com as de catalisadores monometálicos com a mesma concentração de metal;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados por diversas técnicas físico-químicas de análises, tais como: absorção atômica (AA), fluorescência de raios X por energia dispersiva, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, área superficial pelo método de BET, medidas de acidez, etc;
- Estudar a redução dos catalisadores com hidrogênio através da técnica de redução à temperatura programada (RTP) para se determinar o melhor procedimento a ser adotado para se reduzir estes materiais;
- Empregar análises termogravimétricas em atmosfera de hidrogênio como uma técnica alternativa e mais barata, para se estudar a redução de catalisadores metálicos;

- Determinar o grau de redução dos catalisadores submetendo as amostras reduzidas a análises termogravimétricas em atmosfera oxidante;
- Caracterizar os sítios metálicos através de adsorção de hidrogênio seguido por dessorção à temperatura programada (DTP);
- Estimar a dispersão metálica, a área metálica e os diâmetros dos cristalitos dos metais a partir dos dados de adsorção de hidrogênio obtidos por DTP;
- Obter o diâmetro médio das partículas dos óxidos dos metais suportados nas zeólitas, através de difração de raios X com baixa velocidade de varredura utilizando-se o método de Scherrer;
- Estudar a reação de hidrogenação do monóxido de carbono sobre catalisadores heterogêneos mono- e bimetalicos de Fe e/ou Co suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 em um reator em U de leito fixo com fluxo contínuo acoplado “on-line” a um cromatógrafo a gás.



---

---

# Capitulo 2

## Revisão da Literatura

---

---

## 2 - Revisão da Literatura

### 2.1 - Gás Natural

O gás natural é conhecido como uma fonte limpa e eficiente de hidrocarbonetos, pois, ao contrário dos demais combustíveis fósseis, os seus principais contaminantes (compostos nitrogenados e sulfurados) podem ser removidos, antes da sua utilização, através de processos mais eficientes e baratos do que os disponíveis para as outras fontes de hidrocarbonetos (petróleo, carvão mineral, etc.).

A composição química do gás natural varia consideravelmente dependendo do local de onde é extraído. Algumas reservas apresentam altos níveis de  $H_2S$ ,  $CO_2$  ou hidrocarbonetos ( $C_2-C_5$ ), como por exemplo: as do Iraque, que apresentam altos teores de  $H_2S$  (~7%) e de hidrocarbonetos (~22% de  $C_2$  e ~6,5% de  $C_5$ ), enquanto que as da Nova Zelândia possuem cerca de 44% de  $CO_2$ . Apesar das variações na composição, o principal componente do gás natural é o metano, com concentrações entre 45-93% (Tindall & King, 1994).

Alguns fatores que atuam como força motriz para a utilização de gás natural, principalmente os de campos remotos, são: (a) longos gasodutos não são somente caros, mas, freqüentemente, não são possíveis de serem construídos; (b) os mercados para o gás natural liquefeito (GNL) são limitados; (c) há expectativas para a utilização via à síntese de metanol ou através do processo de Fischer-Tropsch; e (d) questões políticas e ambientais estão incentivando o desenvolvimento de processo para a conversão de gás natural em combustíveis e outros produtos químicos (Wender, 1996).

### 2.2 - Reações de Conversão de Gás Natural

A conversão do gás natural em outras substâncias de maior interesse industrial, é uma reação muito difícil, devido a excepcional estabilidade termodinâmica das moléculas de metano, contudo, as moléculas de  $CH_4$  podem ser ativadas por reações com oxigênio (Lucas et al., 1998), dióxido de carbono (Krylov et al., 1998) ou vapor de água (Oklany et al., 1998) em altas temperaturas (>700 °C). Resultando em dois tipos de processos: a conversão direta para hidrocarbonetos e/ou compostos oxigenados e a indireta, que ocorre via produção

intermediária de gás de síntese (uma mistura de CO e H<sub>2</sub>) e subsequente conversão deste gás em produtos de maior valor agregado como: metanol, gasolina, diesel, H<sub>2</sub>, etc.

Na última década houve um aumento considerável nas atividades de pesquisas para a conversão direta de gás natural em produtos químico de maior valor agregado como: hidrocarbonetos (C<sub>2+</sub>) e compostos oxigenados (álcoois, éteres, etc.) através de uma variedade de novas rotas catalíticas (Heinemann & Chang, 1993; Viswanath & Chellappa, 1995; Li et al., 1996a; Anderson et al., 1995). Apesar disso, a exploração comercial dessas novas tecnologias torna-se difícil, devido ao baixo rendimento e/ou baixa seletividade para os produtos desejados.

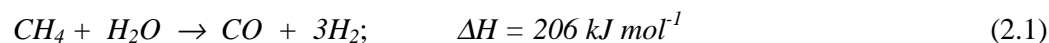
O gás natural é a principal fonte de carbono e hidrogênio para a formação do gás de síntese, o qual é obtido através da reação do gás natural com oxigênio, dióxido de carbono, vapor de água ou mistura destas substâncias, dependendo do processo de conversão.

O gás de síntese é utilizado como intermediário mais reativo em diversos processos industriais de conversão do gás natural em combustíveis líquidos (principalmente hidrocarbonetos na faixa da gasolina a diesel, através da síntese de Fischer-Tropsch) e na síntese de substâncias de alto valor agregado como: metanol, hidrogênio, olefinas, etc. (Wender, 1996). De acordo com Notari (1991), toda produção industrial atual, na qual o metano é a matéria-prima, é realizada via produção intermediária de gás de síntese, sendo esta a rota mais econômica para a síntese de combustíveis líquidos a partir do gás natural.

Os três processos de conversão catalítica do gás natural para gás de síntese que despertam maior interesse industrial são a reforma com vapor de água (principal processo comercial), reforma com CO<sub>2</sub> (não comercial) e a oxidação parcial com O<sub>2</sub>.

### 2.2.1 - Reforma Catalítica do Metano com Vapor de Água

O método industrial mais utilizado para a produção de gás de síntese é a reforma catalítica do gás natural com vapor de água, conforme reação mostrado na Equação (2.1).



O processo de conversão do gás natural em gás de síntese é realizado com um catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em um reator de leito fixo, utilizando

vapor de água. Esta reação é altamente endotérmica, exigindo grandes quantidades de energia, tornando o processo muito caro, chegando em alguns casos, a representar cerca de 80% do custo final do produto a ser obtido (Opoku-Gyamfi & Adesina, 1999). Desse modo, o desenvolvimento de novas tecnologias para se obter tanto intermediários quanto produtos finais a partir do gás natural, de modo economicamente mais viável, é fonte de intensas pesquisas por diversas empresas e mesmo por governos de vários países (van der Burgt et al., 1990; Stöcker, 1999; Keil, 1999). Como diversos estudos tem mostrado, os metais do grupo VIII da tabela periódica, suportados em diversos óxidos, são os catalisadores mais ativos para a conversão do gás natural (Ioannides & Verykios, 1998).

O processo industrial de conversão de gás natural em gás de síntese, utilizando-se vapor de água, é realizado a alta temperatura entre 700-950 °C, sob pressão, em reatores de leito fixo contendo como catalisador níquel suportado sobre alumina  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Twigg, 1994; Rostrup-Nielsen et al., 1993; Trimm, 1999). A necessidade de se operar nestas condições reacionais (altas temperaturas e na presença de vapor de água) introduz vários problemas relacionados à desativação do catalisador como: estabilidade térmica do catalisador (Trimm, 1991), tendência do vapor de água em favorecer a sinterização tanto da fase metálica como do suporte (Gitzen, 1970) e, o mais graves de todos, a formação de coque (Rostrup-Nielsen & Tottrup, 1979). Um outro problema desta reação é que ela é extremamente endotérmica, sendo o calor requerido para o processo suprido externamente através da queima de combustíveis fósseis. Portanto, a planta necessita de grande quantidade de calor para manter a o reator aquecido na temperatura da reação (geralmente  $> 700$  °C), tornando o custo de operação muito alto. Claramente, melhorias no catalisador e na operação do reator são necessárias para reduzir o custo de manufatura do gás de síntese, que atualmente, corresponde a aproximadamente 80% do custo de produção de produtos químicos como metanol e amônia (Michel, 1989).

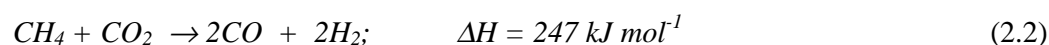
Apesar do processo de reforma catalítica de metano (ou gás natural) com vapor de água ser um processo comercial há vários anos, o estudo dessa reação ainda desperta a atenção de diversos pesquisadores, pois como mencionando antes, este processo apresenta diversos problemas. As pesquisas neste campo estão concentradas tanto na melhoria do catalisador para evitar a desativação (Trimm, 1999), quanto em novos tipos de projetos para os reatores (Oertel et al., 1988; Adris et al., 1991; Oklany, et al., 1998) ou modificações na parte do reator responsável pela troca de calor de modo a evitar sinterização do catalisador devido à existência de “hot spot” (Notari, 1991). Estas novas pesquisas resultaram em modificações nos processos existentes para adaptá-los as variações na composição do gás

natural alimentado, desse modo, atualmente se utilizam um pré-reformador antes do reator principal, com o objetivo de converter hidrocarbonetos mais pesados que o metano, os quais eventualmente fazem parte da composição do gás natural. Sem o pré-reformador estes compostos que são muito mais reativos que o CH<sub>4</sub>, reagem rapidamente com o catalisador de Ni tradicional dentro do reformador levando a formação de coque (Cromarty et al., 1993; Armor, 1999).

O uso do pré-reformador converte todos os hidrocarbonetos pesados na alimentação para CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, e vapor de H<sub>2</sub>O, em uma temperatura menor do que a do reformador principal. A redução dos hidrocarbonetos pesados causa uma diminuição drástica da formação de depósitos de carbonáceos (coque), reduzindo também, a quantidade de vapor alimentada à planta, levando o processo a operar com uma menor queda de pressão, aumentando assim, a sua eficiência (Armor, 1999).

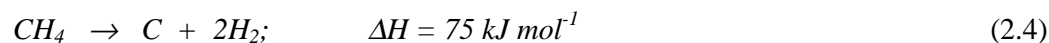
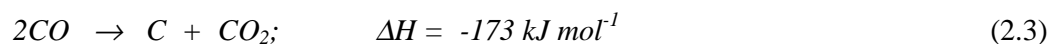
### 2.2.2 - Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono

A reforma de CH<sub>4</sub> por CO<sub>2</sub> para formar gás de síntese, conforme Equação (2.2), tem atraído muita atenção nos últimos anos (Choudhary et al., 1998; Prah, et al., 1999; Ferreira-Aparicio et al., 1998; Krylov et al., 1998; Hunter et al., 1998; Tomishige et al., 1998; Schuurman et al., 1998), pois é a mais importante reação por meio da qual, os dois materiais mais abundantes contendo carbono, o CH<sub>4</sub> como componente principal do gás natural e o CO<sub>2</sub>, podem ser utilizados efetivamente. Esta reação de reforma para gás de síntese é considerada uma das técnicas mais promissoras para a utilização destes dois gases (Tomishige, et al., 1998).



A reforma do metano com dióxido de carbono é catalisada por muitos dos metais do grupo VIII, destes Rh, Ru, Ir e Ni são os mais ativos (Rostrup-Nielsen & Hansen, 1993; Mark & Maier, 1996; Kroll et al., 1997). Existem estudos na literatura mostrando que os problemas mais sérios da reforma do metano com CO<sub>2</sub> é a desativação e destruição dos catalisadores causada pela deposição de carbono via desproporcionamento de CO e por decomposição de metano, conforme Equações (2.3) e (2.4) (Rostrup-Nielsen, 1994; Wang et al., 1996).

Os catalisadores de metais nobres foram identificados como sendo menos sensíveis a desativação por coque do que os de níquel (Rostrup-Nielsen, 1993), contudo, devido ao alto custo e limitada disponibilidade destes metais, as pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de catalisadores de Ni mais resistentes à deposição de coque (Zang & Verykios, 1995; Hu & Ruckenstein, 1996; Ruckenstein & Hu, 1995; Yamazaki et al., 1996).

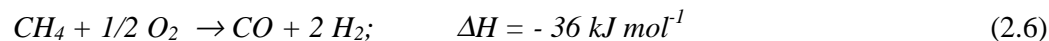
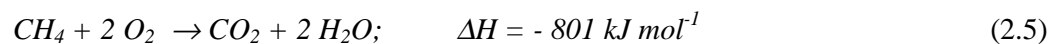


Um outro aspecto que vem atraindo a atenção para esta reação é o fato de que um dos reagentes, o  $CO_2$ , é considerado o principal gás responsável pelo aquecimento do planeta, no chamado *Efeito Estufa*, portanto este tipo de processo pode ser muito interessante do ponto de vista ambiental, colaborando para uma menor emissão de  $CO_2$  na atmosfera (Ferreira-Aparicio et al., 1998). Outra vantagem deste processo, é que ele pode ser usado para converter gás natural de campos que contém altos teores de  $CO_2$ , sem a necessidade de tratamentos para limpeza do gás, diminuindo o custo final do processo de reforma (Hunter et al., 1998).

### 2.2.3 - Oxidação Catalítica Parcial do Metano com Oxigênio

Apesar da reforma do metano com vapor de água ser o processo industrial dominante para a produção de gás de síntese. Estudos cinéticos da oxidação do metano com oxigênio mostram que a velocidade da reação de oxidação é maior do que as de reforma com vapor, sugerindo que o gás de síntese poderia ser produzido em menores reatores usando  $O_2$  ao invés de vapor de água (Armor, 1999).

A maioria dos pesquisadores acredita que a oxidação catalítica parcial do metano consiste de duas etapas: na primeira etapa ocorre a oxidação total de parte do metano, de acordo com a Equação (2.5). Sendo que na segunda etapa, os produtos formados na primeira reação ( $H_2O$  e  $CO_2$ ), reagem com o restante do metano (Prettre et al., 1946), segundo as Equações (2.1) e (2.2) mostradas anteriormente, formando o  $CO$  e o  $H_2$ . Apesar de existirem diferentes propostas com respeito à formação dos produtos primários na oxidação catalítica parcial do metano (Hickman & Schmidt, 1992; Mallens et al., 1995), a reação global do processo pode ser representada através da Equação (2.6).



Durante os últimos anos, um grande número de pesquisas vem estudando a oxidação catalítica parcial do metano para produzir gás de síntese. Os sistemas catalíticos mais promissores para esta reação, foram os metais do grupo VIII, principalmente Rh, Pt, Ru, Pd, Ir, Co e Ni, sobre diferentes suportes (Hofstad et al., 1998; Lu et al., 1998; Opoku-Gyamfi & Adesina, 1999; Nakagawa et al., 1998).

Outros autores (Hochmuth, 1992; Korchnak, 1988; Farina & Supp, 1992), realizaram a análise econômica desta nova rota de obtenção do gás de síntese, no processo de manufatura de metanol e sugeriram que pode haver uma economia de 10-15% de energia em relação aos processos atualmente usados pelas indústrias, além de requerer de 25 a 30% menos investimentos para a sua implantação.

### 2.3 - Síntese de Fischer-Tropsch

Os primeiros estudos sobre a hidrogenação do CO foram feitos por Sabatier & Senderens (1902), que relataram a produção de metano através desta reação utilizando níquel como catalisador. Posteriormente, os trabalhos de Fischer & Tropsch (1923) na Alemanha mostraram que catalisadores a base de Fe e Co eram bons para a produção de hidrocarbonetos de maior massa molecular que o metano. A partir deste trabalho pioneiro foi que estas reações de hidrogenação do CO passaram a ser denominadas de Síntese de Fischer-Tropsch.

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) foi o primeiro processo a ser usado em grande escala para conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos. As duas principais reações envolvidas na hidrogenação do CO para a produção de combustíveis líquidos são a SFT e a síntese do metanol. As duas reações diferem em dois fatores principais: CO é adsorvido dissociativamente na SFT, enquanto que na síntese do metanol o CO é adsorvido sem ruptura da ligação C–O.

A produção de SFT na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial atingiu um máximo de aproximadamente 650.000 toneladas por ano em 1944 (Wender, 1996). O

catalisador padrão utilizado em todas as plantas tinha uma composição relativa em unidades de massa de 100 Co : 5 ThO<sub>2</sub> : 8 MgO : 200 Kieselguhr (um tipo de SiO<sub>2</sub>).

Após a Segunda Guerra Mundial, as empresas Ruhrchemie e Lurgi desenvolveram conjuntamente um processo baseado no uso de catalisadores de Fe em reatores de leito fixo operando em pressões médias (0,5–2.0 Mpa) o qual foi comercializado na SASOL 1, sendo posteriormente referido como processo ARGE

Em 1950, a empresa americana Hydrocarbon Research construiu no estado do Texas uma planta comercial de FT com capacidade de 365.000 ton/ano (Keith, 1956). O gás de síntese era obtido por reforma do gás natural. O processo usava um reator de leito fluidizado, tendo como catalisador Fe impregnado com 1% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Os preços do gás natural aumentaram durante o período de operação e tornou-se mais lucrativo vender o gás do que convertê-lo em gasolina e em outros produtos químicos, obrigando o fechamento da planta. Neste mesmo período, na África do Sul, foi construída a planta para síntese de Fischer-Tropsch denominado de SASOL 1 a qual entrou em operação em 1955, e continua em funcionamento até hoje (Wender, 1996).

### 2.3.1 - Química da Síntese de Fischer-Tropsch

Schulz (1985) realizou uma definição sistemática da química da SFT que a diferencia das outras reações de hidrogenação do CO, tais como: metanação, síntese do metanol, iso-síntese e hidroformilação. A SFT é catalisada heterogeneamente sobre catalisadores metálicos que são extremamente sensíveis ao envenenamento por enxofre, sobre os quais o CO é fortemente quimissorvido e forma um grupo carbonil na superfície. Esta molécula quimissorvida sobre a superfície deve sofrer quebra da ligação C–O antes da hidrogenação.

Na Figura 2.1, os metais que estão localizados a esquerda da linha pontilhada (Cr, Mo, etc.) são capazes de adsorver dissociativamente as moléculas de CO mesmo a temperatura ambiente (Brodén et al., 1976), mas, conforme a temperatura é aumentada, esta linha é deslocada para a direita, ficando entre os metais Ni–Cu, Rh–Pd; e Os–Ir quando a temperatura está na faixa de 200–300 °C. Diversos estudos (Kellner e Bell, 1981; Katzer et al., 1981) indicam que os metais a esquerda da linha catalisam a SFT enquanto que, aqueles à direita catalisam a síntese do metanol. Em temperaturas ainda maiores, contudo, a linha é deslocada mais para a direita, e nestas condições CO é quimissorvido dissociativamente mesmo sobre cobre e paládio.



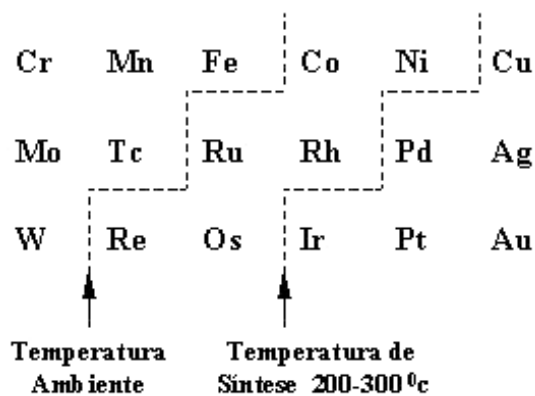
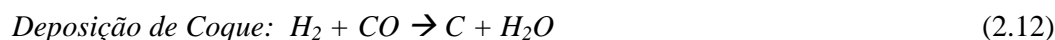
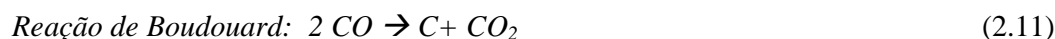
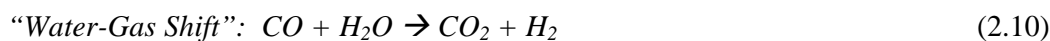
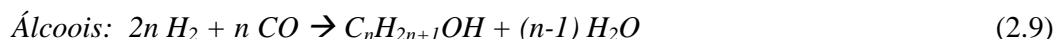
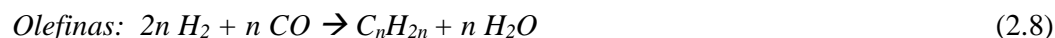
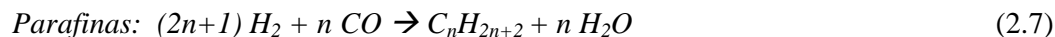


Figura 2.1 – Metais que adsorvem CO dissociativamente e não-dissociativamente em temperatura ambiente e de reações de FT (Broden, et al., 1976).

As reações de FT produzem um amplo espectro de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Os principais constituintes do grupo dos hidrocarbonetos são as parafinas de cadeia linear e as olefinas terminais. Dentre os compostos oxigenados formados os mais abundantes são os álcoois primários (Wender, 1996).

Durante a SFT ocorre um grande número de reações, as principais delas são mostradas, de forma genérica, nas Equações (2.7) a (2.12).



Para os catalisadores que possuem atividade para a reação de “water-gas shift” (WGS), tais como ferro alcalinizado, a água formada nas Equações (2.7), (2.8) e (2.9) reage com o CO para formar  $H_2$ , tal que a razão  $H_2/CO$  torna-se maior do que a da alimentação. No caso dos catalisadores a base de cobalto, que não apresentam boa atividade para a reação WGS, a água é o principal produto da reação.

Durante a SFT ocorre a formação de compostos orgânicos com ampla distribuição do número de átomos de carbono e muitos esforços foram empreendidos para se encontrar uma maneira de aumentar a seletividade da SFT para produtos desejáveis, como: gasolina, diesel, olefinas de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> e álcoois.

### 2.3.2 - Considerações Termodinâmicas sobre a SFT

Os trabalhos de Frohning et al. (1982) e Anderson (1984) mostraram que os dados de calor de reação são muito importantes no estudo da SFT, pois esta reação é extremamente exotérmica. Além disso, a remoção de calor da reação, aproximadamente 25% da capacidade calorífica do gás de síntese, é o principal problema na aplicação prática deste processo. Temperaturas excessivas sobre o catalisador podem levar a produtos indejesados, deposição de carbono, desativação e/ou desintegração das suas partículas.

O calor da reação por átomo de carbono no produto varia ligeiramente com a temperatura, aumentando à medida que cresce o número de carbonos nas parafinas e diminui com o aumento do número de carbonos nas olefinas (Wender, 1996).

A SFT é normalmente realizada em pressões de 0.1 a 4 MPa com temperatura limite de ~425 °C. Como as reações de FT envolvem um decréscimo no número de moles, a conversão em uma dada temperatura aumentar rapidamente como o aumento da pressão. Os limites de pressão e temperatura são determinados por mudanças na seletividade e na velocidade de deterioração do catalisador (Wender, 1996).

O controle da SFT é baseado mais em considerações cinética do que de equilíbrio e somente uma quantidade limitada de informações práticas podem ser obtidas de estudos termodinâmicos, dessa forma, observa-se que a distribuição dos produtos obtidos depende muito da seletividade do catalisador. Apesar disso, certas conclusões derivadas da termodinâmica ajudam-nos na compreensão das diversas reações que ocorrem na síntese de Fischer-Tropsch (Wender, 1996):

- Metano é o produto preferido em todas as condições de SFT.
- A estabilidade relativa dos vários compostos obtidos depende da temperatura da SFT, na seguinte ordem: parafinas > olefinas > álcoois.

- Em temperaturas baixas, há uma tendência a formação de olefinas com maior número de carbonos. Acima de 425 °C e a 0.1 MPa, isto se inverte e a formação de olefinas mais leves é favorecida.
- Há uma maior tendência à formação de álcoois com maior número de carbonos.
- A conversão de equilíbrio do gás de síntese aumenta com o aumento da pressão. Devido aos efeitos da pressão e temperatura sobre a atividade e seletividade do catalisador, o limite superior para aplicações práticas de catalisadores de ferro é 3-4 MPa e 400 °C.
- A concentração de n-parafinas e de olefinas terminais excedem os valores de equilíbrio na SFT, indicando que subseqüentes reações de isomerização não são importantes.
- A Hidrogenação de olefinas e a desidratação de álcoois são termodinamicamente favorecidas sob condições de SFT. Olefinas e parafinas podem ser formadas por desidratação de álcoois e hidrogenação de olefinas, respectivamente, e também por reações primárias.

### 2.3.3 - Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch

A cinética intrínseca característica da SFT é um crescimento gradual da cadeia, de modo semelhante a uma polimerização de grupos  $-CH_2-$  sobre a superfície do catalisador. Isto é válido independentemente dos produtos que são formados, parafinas, olefinas ou álcoois (Adesina, 1996).

Existem diversas pesquisas sobre os intermediários quimissorvidos nos catalisadores empregados na SFT, refletindo os progressos em métodos experimentais, estes estudos têm contribuído para uma melhor compreensão da reação. Apesar de parecer que a SFT procede por simples polimerização de grupos metilenos ( $-CH_2-$ ), foram identificados um grande número de espécies intermediárias na superfície do catalisador durante a reação, algumas das quais são mostradas na Figura 2.1 (Schulz, 1985).

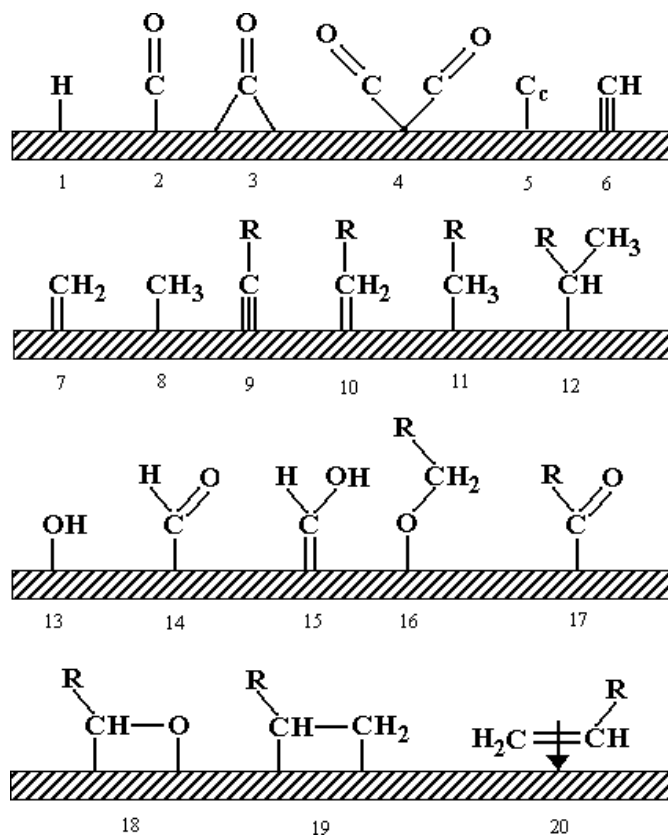


Figura 2.2 – Algumas espécies formadas na superfície de um catalisador de SFT (Schulz, 1985).

Um grande número destas espécies superficiais tem levado a várias considerações mecanísticas sobre o caminho da SFT (Anderson, 1984, Pichler & Schulz, 1970; Dry, 1981, Biloen & Sachtler, 1981). Contudo, há uma aceitação geral de que o crescimento da cadeia procede por um processo gradual. Herington (1944, 1946) foi o primeiro a introduzir em estudos da SFT os conceitos de probabilidade de crescimento da cadeia e terminação da cadeia, que são termos comuns da química dos polímeros. Ele considerou as parafinas e olefinas formadas sobre um catalisador de cobalto e postulou que elas foram originadas pela adição passo a passo de grupos metílicos a cadeia em crescimento na superfície do catalisador. Friedel & Anderson (1950) analisaram a distribuição de produtos de um grande número de corridas de SFT usando diferentes catalisadores em reatores de leito fixo. Eles descobriram que a curva de  $\ln(W_n/n)$  contra o número de carbonos  $n$  produz uma linha reta sobre uma grande faixa de produtos ( $W_n$  é a fração mássica de produto com um número de carbonos igual a  $n$ ). Mostrando que a probabilidade de crescimento da cadeia  $\alpha$  era

essencialmente constante. A maioria dos mecanismos assume que a unidade monômera tem a mesma massa independente do local onde ela é inserida na cadeia. A partir desta hipótese, pode ser escrito um modelo para representar a fração mássica  $W_n$ , conforme indicado pela Equação (2.13).

$$W_n = n (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (2.13)$$

Esta expressão é equivalente a equação de Schulz-Flory (Shulz, 1935; Flory 1950) que trata da distribuição dos produtos de SFT como um processo de polimerização. A Equação (2.13) é atualmente denominada de equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Sendo escrita, normalmente, sobre a forma logarítmica (Equação 2.14).

$$\ln (W_n/n) = n \ln \alpha + \ln ((1 - \alpha)^2/\alpha) \quad (2.14)$$

É evidente que, se a Equação (2.14), para o comportamento de distribuição dos produtos for obedecida, os valores de  $\alpha$  calculados a partir da inclinação (que é igual à  $\ln \alpha$ ) deve ser consistente com aqueles obtidos da interseção com o eixo Y ( $\ln(1 - \alpha)^2/\alpha$ ).

A probabilidade de crescimento da cadeia  $\alpha$  representa a razão entre a constante de velocidade de propagação da cadeia e soma das constantes de velocidade de propagação e terminação da cadeia.

A equação de ASF tem como consequência que metano pode ser sintetizado com 100% de seletividade, sendo que os demais produtos têm um valor máximo de seletividade bem definido, conforme mostra a Figura 2.3 (Dry, 1981 e 1990).

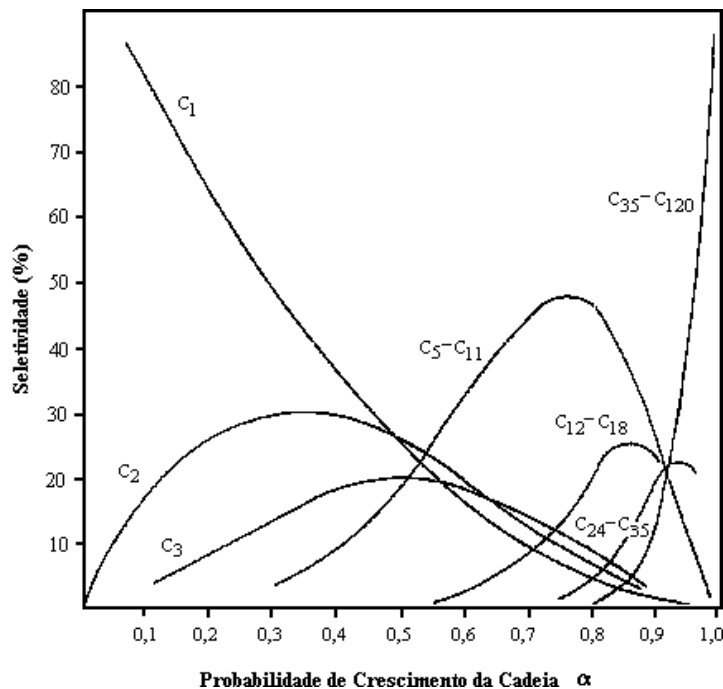


Figura 2.3 - Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomos de C) calculada a partir da equação ASF em função de  $\alpha$ .

Diversos estudos sobre SFT mostram que a equação de ASF pode ser usada para calcular as proporções de metano, gasolina, diesel e parafinas pesadas (ceras) que serão produzidos em uma reação de FT. As maiores seletividades atingidas pela SFT são, em percentagem mássica, metano 100%; etileno 30%; olefinas de  $C_2-C_4$  56%, gasolina 48% (Wender, 1996) e diesel 25% (Dry, 1996). Dentre os produtos da SFT, como os obtidos no processo da SASOL incluem-se uma ampla faixa de hidrocarbonetos juntamente com diversos compostos oxigenados, necessitando de um número considerável de etapas para separação e purificação.

Diversos mecanismos foram postulados para a SFT, sendo que um dos mais aceitos foi proposto por Dry (1990), conforme é mostrado na Figura 2.4. A primeira etapa é a dissociação do CO, talvez assistida pela quimissorção do  $H_2$ . Aldeídos e álcoois resultam da inserção do CO dentro da cadeia, sendo este um dos eventos de terminação do crescimento da cadeia.

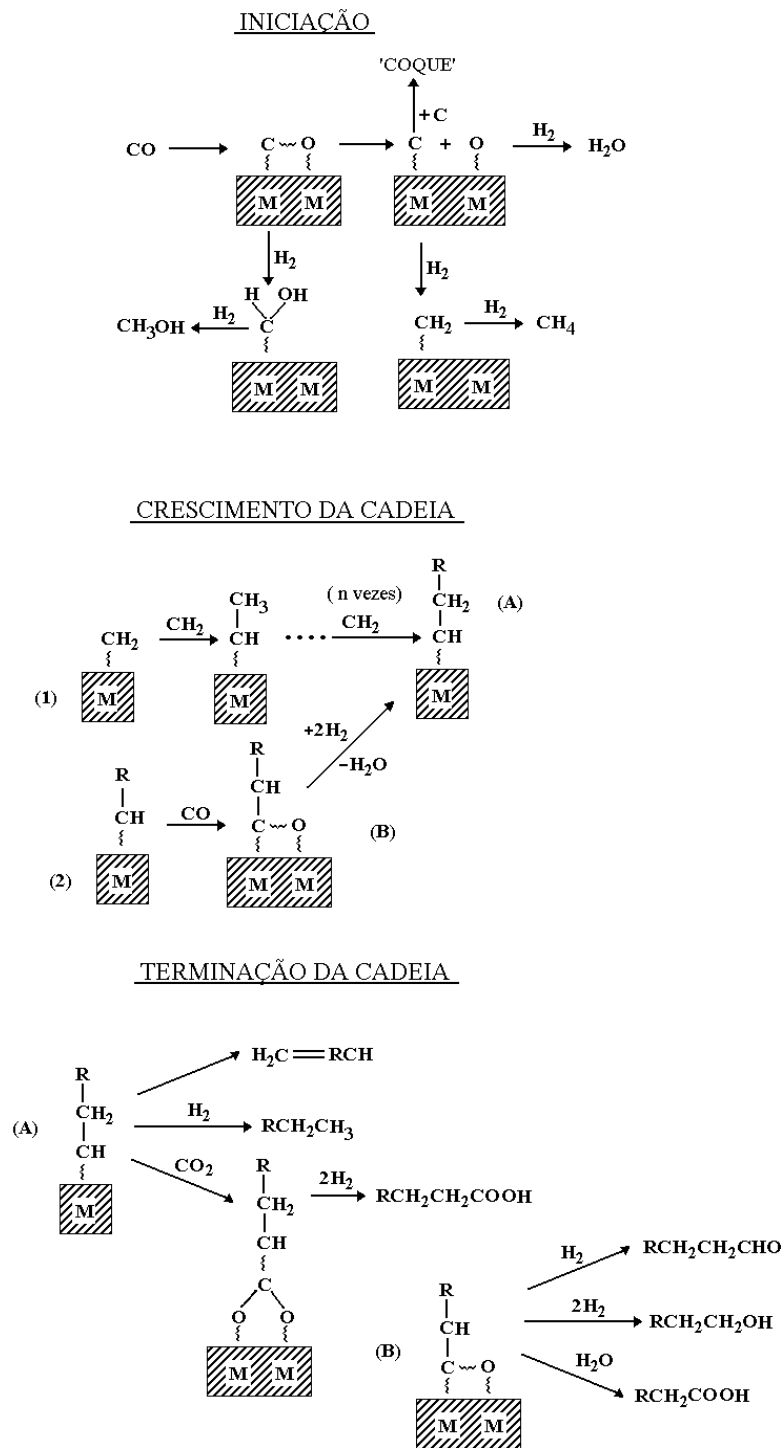


Figura 2.4 – Mecanismo para as reações de FT proposto por Dry (1990).

### 2.3.4 - Evitando a Cinética de Crescimento da Cadeia.

O emprego de zeólitas para evitar a distribuição de produtos prevista pela equação cinética de ASF, envolve a interceptação dos intermediários da SFT por duas principais abordagens: (i) o catalisador de FT ou é suportado sobre uma zeólita ou é misturado fisicamente com ela; (ii) um processo multi-etapas (geralmente com duas) sendo que na primeira etapa se realiza a SFT e na segunda há um tratamento dos produtos obtidos usando um catalisador zeolítico, de modo a se atingir a composição desejada. Apesar de muitas zeólitas terem sido estudadas nestes processos, a grande maioria dos trabalhos está centrada sobre a zeólita ZSM-5, devido a suas propriedades de seletividade de forma.

Catalisadores de FT normalmente operam na faixa de temperatura de 250-350 °C, enquanto que as zeólitas, como a ZSM-5 são geralmente utilizadas em temperaturas maiores (400-500 °C), portanto, as condições ótimas para o catalisador de FT e a zeólita são diferentes, de modo que o estudo de reações com catalisadores combinados (misturas de catalisadores de FT e zeólitas) devem ser realizadas em temperaturas intermediárias.

As patentes de Haag & Huang (1979 e 1981) sobre a SFT com reatores de dois estágios demonstraram que é vantajoso se utilizar no primeiro estágio do reator um catalisador de ferro e potássio ou de cobalto, e no segundo estágio uma zeólita ZSM-5. Deste modo, o catalisador de ZSM-5 pode trabalhar acima de 350 °C e o de FT na sua temperatura ótima de operação. É também, mais simples fazer a regeneração de cada catalisador, já que cada catalisador requer um procedimento diferente.

Nijs et al. (1979) foi o primeiro a utilizar zeólitas como um limitante de crescimento de cadeia na SFT. A SFT foi conduzida com um catalisador normal de Ru/SiO<sub>2</sub> e produziu uma distribuição de produtos do tipo ASF, com 60% destes acima de C<sub>12</sub>. Uma combinação entre um catalisador de FT e uma zeólita faujásita trocada com Ru (RuNa-Y) produziu um produto com menos que 1% acima de C<sub>12</sub>, mas com um aumento marcante na seletividade indesejada para metano.

Nijs et al. (1979), Rao & Gormley (1990), Bartholomew (1991) discutiram as possíveis explicações para os efeitos das zeólitas. A seletividade de forma parece óbvia, mas os efeitos da dispersão do metal e outras ocorrências experimentais tais como: movimentação lenta dos produtos líquidos dentro do suporte pode ser parte importante do problema. Um outro fenômeno observado é que o desvio aparente da cinética prevista pela equação de ASF ocorre somente nas primeiras 24 horas de reação, possivelmente devido à adsorção seletiva de moléculas pesadas sobre a superfície da zeólita.



A Mobil Co desenvolveu um processo em dois estágios para SFT, combinado uma tecnologia de SFT utilizando um reator de leito de lama para o primeiro estágio e uma reação em um reator de leito fixo utilizando ZSM-5 no segundo estágio (Kuo, 1984). Com base em dados de planta piloto, foi projetado uma planta conceitual para produzir 27.000 bdp de gasolina. Os produtos deste processo diferem dos produtos usuais de FT, tendo uma quantidade significativa de aromáticos.

### **2.3.5 - Principais Processos Industriais de Síntese de Fischer-Tropsch**

#### **2.3.5.1 - Processos da SASOL.**

Conforme mencionado anteriormente, a primeira planta comercial para SFT construída para ser lucrativa utilizava um catalisador à base de ferro, a pressões médias (100-150 psig), em um reator de leito fluidizado, num processo denominado de Hydrocol que funcionou de 1950 a 1953 em Brownsville no Texas, usando gás de síntese obtido a partir de gás natural.

Em 1955, na África do Sul, a planta SASOL 1, baseada num catalisador de Fe, entrava em operação comercial. Os principais fatores que levaram a sua implantação foram: grande abundância de carvão mineral; escassez de fontes de petróleo e as necessidades políticas e econômicas para sua autonomia do país.

A SASOL (cujo nome é o acrônimo de South African Synthetic Oil Ltda.) converte carvão mineral em combustíveis líquidos e produtos químicos via SFT. SASOL 1 chegou a produzir ~8000 bpd de produtos, suprimindo cerca de 5% das necessidades de combustíveis de automóveis da África do Sul, além de outros combustíveis e produtos químicos. SASOL 2, com uma produção de 50.000 bpd, iniciou sua operação em 1980 e a SASOL 3 entrou em funcionamento em 1983. Com estas plantas a África do Sul passou ter capacidade para produzir, aproximadamente, 40% das suas necessidades de combustíveis a partir de carvão (Wender, 1996).

SASOL 1 inicialmente, operava dois tipos de reatores, um multi-tubular de leito fixo, denominado ARGE, usando como catalisador um precipitado de ferro com sais de Cu e K como promotores. O outro reator era do tipo leito fluidizado circulante, chamado de Synthol, que usava como catalisador ferro fundido com álcalis e outros promotores. SASOL 2 e 3, contudo, usa somente reatores do tipo Synthol que consome cerca de 40.000 ton/d de carvão. SASOL 2 é o maior complexo químico do mundo dedicado a um único processo, ocupando

uma área de 1,6 x 2,5 km e está avaliado em vários bilhões de dólares. SASOL 3 é essencialmente uma planta adjacente a SASOL 2. As Plantas da SASOL são aplicações específicas de SFT, sendo o carvão gaseificado em 97 gaseificadores do tipo Lurgi que produzem quantidades significativas de metano e de CO<sub>2</sub> nos produtos gasosos, sendo a razão H<sub>2</sub>/CO obtida no gás de síntese próxima a 2 (Wender, 1996).

#### **2.3.5.2 - Processo Mossgas.**

Em 1987, foi anunciado pelo governo da África do Sul, um projeto para produzir combustíveis líquidos a partir de uma reserva de gás natural offshore. O governo financiou o projeto, conhecido como Mossgas que é localizado em Mossel Bay.

A fonte de gás natural está localizada no mar a 115 km de Mossel Bay. Um gasoduto submarino foi construído para transportar cerca de 168 milhões de pés cúbicos de gás por dia e 50 toneladas métricas por hora de gás condensado para o local da planta. Este gás é então convertido para combustíveis líquidos. A SASOL licenciou o uso de três reatores do tipo synthol para este projeto.

Este projeto custou cerca de 3,3 bilhões de dólares, e as reservas de gás já estão próxima de depletar sem que o dinheiro investido seja completamente recuperado. Há esforços do governo da África do Sul para o desenvolvimento de campos satélites de gás, de modo a manter o projeto funcionando. Existe a possibilidade de converter esta planta em uma nova indústria petroquímica, na esperança que apareça um comprador para esta nova instalação (Wender, 1996).

#### **2.3.5.3 - Processo Shell.**

A companhia Royal Dutch/Shell tem realizado pesquisa e desenvolvimento desde 1940 sobre a conversão de carvão e gás natural para combustíveis líquidos. Um grande ímpeto aos seus trabalhos foi fornecido pela crise do óleo de 1973. Eles desenvolveram um processo para a gaseificação do carvão para a geração de energia através de gás de síntese, e construíram uma unidade de 250MW, que entrou em operação em 1993 pela Dutch Electricity Generation Board.

Em 1989, a Shell juntamente com seus parceiros Petronas Co., Governo do Estado de Sarawak e a Mitsubishi Co, anunciaram a construção de uma planta do tipo *Shell Middle Distillate Synthesis* (SMDS) em Bintulu, Sarawak, Malásia para converter gás natural em

combustíveis líquidos (Sie et al.,1991). O objetivo desta planta era converter 100 milhões de pés cúbicos de gás natural de campos *offshore* para cerca de 500.000 ton/a de hidrocarbonetos. A grande vantagem de se usar gás natural como matéria-prima para a geração do gás de síntese é que o custo da planta para este processo requer apenas metade do capital que seria necessário para se construir uma planta equivalente usando carvão.

O processo SMDS envolve três etapas: manufatura do gás de síntese, síntese de parafinas pesada (*Heavy Paraffin Synthesis – HPS*) através de SFT, e a conversão destas parafinas (*Heavy Paraffin Conversion – HPC*). Os produtos são principalmente, querosene, gasóleo e algumas naftas que são separados por destilação (conforme mostrado na Figura 2.5). A alta qualidade dos produtos, sem enxofre ou aromáticos (típicos de SFT), juntamente com um aumento antecipado da demanda por frações destiladas médias, especialmente nos países em desenvolvimento, fazem do processo SMDS uma das rotas mais interessantes e ambientalmente aceitáveis para a produção de combustíveis líquidos a partir do gás natural (Wender, 1996).

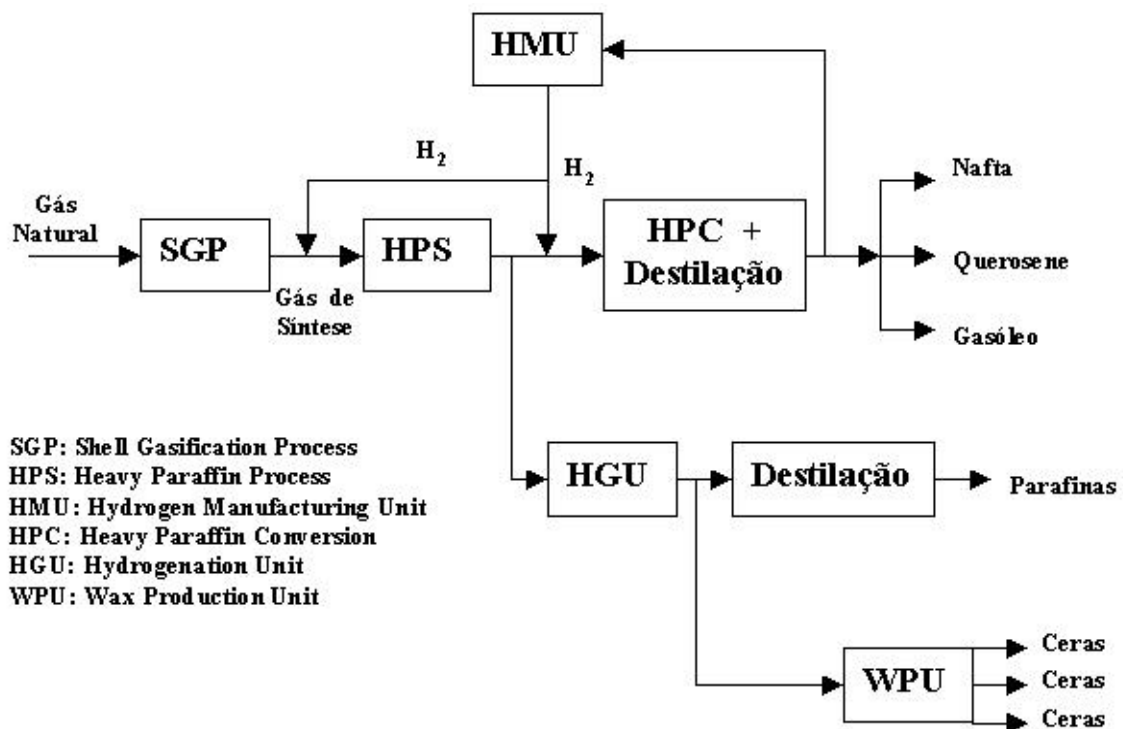


Figura 2.5 –Esquema simplificado processo SMDS da Shell (Wender ,1996).

## 2.4 - Métodos de Preparação de Catalisadores para a SFT

Os catalisadores para SFT são normalmente constituídos de duas partes: uma fase ativa, geralmente um metal com propriedades hidrogenantes, tais como: Ru, Fe, Co, etc. depositados sobre uma outra fase que é denominada de suporte, sendo que os mais utilizados são os óxidos de Si, Al, Zr, Mg e Ti. Outros componentes que podem estar presente em pequenas concentrações são os metais alcalinos, principalmente o potássio, que atua como um promotor da reação de FT.

Os catalisadores para SFT são normalmente preparados por deposição de um precursor do metal sobre a superfície do suporte através de processos como: precipitação, impregnação, troca iônica, síntese a partir de compostos organometálicos ou deposição em fase vapor. Após esta etapa, o catalisador é seco, calcinado e submetido à ativação com fluxo de hidrogênio para gerar a fase metálica ativa. Desse modo, a inter-relação entre a composição do catalisador e as condições de preparação determinam a atividade e seletividade para um dado conjunto de parâmetros reacionais ou de processo. Talvez mais que em qualquer outra reação de hidrogenação, a seleção do “melhor” catalisador é etapa crucial na tecnologia de SFT (Adesina, 1996).

Em princípio, a performance final de um catalisador (atividade e/ou seletividade) é determinada pela interação dos diversos processos físicos e químicos envolvidos na sua preparação. Enquanto que a fase de preparação pode ser subdividida em três etapas: (i) *Síntese Química*; (ii) *Calcinação* e (iii) *Ativação*. Há um grande conjunto de evidências (Delmon, 1987) sugerindo que uma melhor compreensão da química de preparação é o principal fator para o controle da atividade. Isto é particularmente correto para a SFT onde mudanças na composição global do catalisador podem conduzir a diferentes distribuições de produtos.

A química de preparação de um catalisador para SFT pode ser dividida em duas partes: a síntese do suporte e a deposição posterior dos precursores metálicos.

### 2.4.1 - Seleção e Síntese dos Suportes

A escolha do suporte para catalisadores de FT é ditada por diversas considerações, incluindo basicidade/acidez da superfície, efeito de dispersão, modificações eletrônicas e interações entre o metal e o suporte (Snel, 1987). Desse modo, os suportes mais empregados para catalisadores de FT são as sílicas, as alumina, titânia, magnesia e zirconia. Zeólitas

também tem sido investigadas como suporte para catalisadores de FT (Adesina, 1996). A sílica é um dos melhores suportes para catalisadores a base de Fe, pelo menos em termos de atividade e produção de hidrocarbonetos pesados (ceras). Alumina, também é um suporte interessante, parcialmente devido a sua natureza anfótera, que providencia um conjunto de propriedades, especialmente a atividade na isomerização de hidrocarbonetos de cadeia reta. Já as zeólitas por serem óxidos de alumínio e silício (aluminossilicatos) com uma estrutura de poros tridimensional, apresentam duas grandes vantagens sobre os demais suportes: os poros de dimensões fixas que exibem propriedades de seletividade de forma as quais podem ser importantes no controle das reações de crescimento da cadeia carbônica. E a outra vantagem é a grande acidez superficial destes materiais, que pode ser importante para as reações secundárias de isomerização das grandes moléculas lineares, que são comumente obtidas nas SFT, para moléculas ramificadas gerando um combustível com maior octanagem.

#### **2.4.1.1 - Síntese de Óxidos através Precipitação**

A síntese de óxidos para serem empregados como suportes para catalisadores heterogêneos são freqüentemente realizadas através de métodos químicos por via úmida, tais como: precipitação, coprecipitação ou processos sol-gel. A principal vantagem destes processos à baixa temperatura é que eles produzem sólidos com grandes áreas superficial e alta porosidade na faixa de meso e macroporos. A estrutura do sólido é formada a partir da hidrólise e condensação dos precursores moleculares presente em solução. Dependendo da natureza química dos precursores, normalmente, duas rotas são utilizadas. A rota aquosa que é baseada no uso de sais inorgânicos dissolvidos em água, enquanto que os alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos são usados na rota metal-orgânicos (Livage et al., 1998). A rota aquosa é o modo mais difundido de sintetizar óxidos. É especialmente conveniente para aplicações industriais (Juliet, 1994). Uma grande parte dos trabalhos de pesquisa vêm sendo dedicadas à química sol-gel dos alcóxidos, mas estes precursores são muito caros e mais difíceis de manusear do que as soluções aquosas (Brinker & Scherer, 1989).

A síntese de óxidos como: as aluminas, as sílicas ou os óxidos mistos de Al e Si é, realizada por precipitação (ou co-precipitação), a partir de uma solução contendo um sal solúvel do metal (Al, Si ou mistura deles) dissolvida em água a qual se adiciona um agente precipitante, normalmente uma base como  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Livage, 1998). Após a precipitação o sólido obtido é seco e calcinado para se obter o óxido que será usado como suporte ou catalisador (Le Page et al., 1987).

### 2.4.1.2 - Síntese Hidrotérmica de Zeólitas

O método de síntese hidrotérmico é bastante utilizado para a obtenção de materiais cristalinos, especificamente zeólitas e outros minerais formados por silicatos. Este processo de cristalização ocorre, no caso de zeólitas, a temperaturas na faixa de 100-200 °C, em meio aquoso e a pressão autógena, ou seja, a uma pressão equivalente a pressão de vapor saturado da água na temperatura da síntese (Breck, 1974). Sendo que, a maioria das fases cristalinas obtidas nestas condições são metaestáveis e se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de maior estabilidade relativa.

Os principais fatores que influenciam a cristalização das zeólitas são: composição da mistura reacional, temperatura e tempo. Valores de temperaturas elevadas geralmente levam à formação de fases condensadas. Um tempo de cristalização ótimo pode variar de algumas horas a semanas. Através da identificação e escolha dos parâmetros ótimos de síntese, é possível obter uma determinada fase cristalina com alto grau de pureza (Szostak, 1989).

Os materiais precursores normalmente utilizados na síntese das zeólitas são: como fonte de silício (tetraetil-ortosilicato, sílica coloidal - solução coloidal contendo de 30 a 40% de SiO<sub>2</sub> em água, sílica amorfa - SiO<sub>2</sub> com alta área específica e silicato de sódio), como fonte de alumínio (alcóxido de alumínio, especialmente o isopropóxido, pseudoboemita, nitrato de alumínio, aluminato de sódio) como fonte de Sódio (hidróxido de sódio, aluminato de sódio) e um direcionador estrutural (geralmente aminas e cátions de amônio quaternário). A adição de moléculas orgânicas como aminas e cátions quaternário de amônio, tem como objetivo a formação de determinados tipos de estruturas cristalinas, estas moléculas interagem com as espécies silicáticas presentes no gel de síntese favorecendo o crescimento de uma determinada fase cristalina (Jansen, 1991).

A zeólita ZSM-12 é um membro da família pentasil, um tipo de zeólita sintética desenvolvida pela Mobil Co, sendo as primeiras zeólitas a apresentar estruturas com anéis de cinco tetraedros como unidade básica de formação de suas redes cristalinas. Os membros mais conhecidos dessa família são a ZSM-5, ZSM-11 e a ZSM-12 (Szostak, 1989).

A zeólita ZSM-12 possui uma estrutura com poros unidimensionais de abertura elíptica formadas por anéis de 12 tetraedros TO<sub>4</sub>, com diâmetro de 5,7 x 6,1 Å (Figura 2.6) sendo considerada uma zeólita de poros grandes (Meier, 1996).

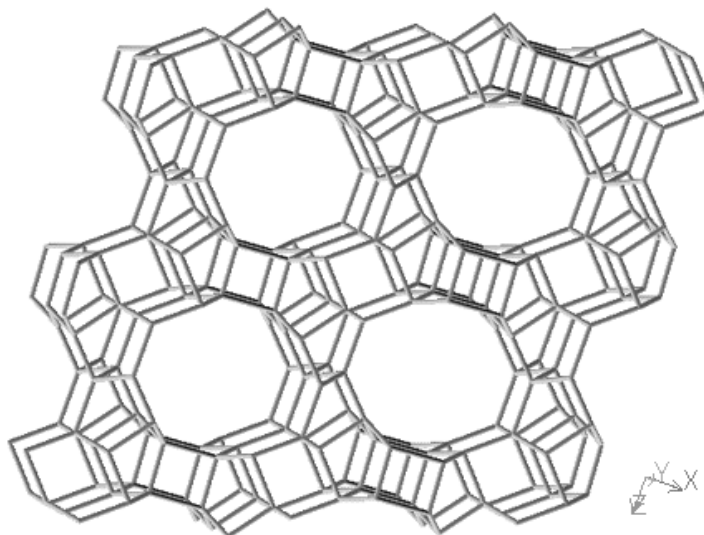


Figura 2.6 – Estrutura da Zeólita ZSM-12, onde se observam os poros de forma elíptica.

A zeólita ZSM-12 pode ser sintetizada hidrotermalmente a partir de um hidrogel contendo sílica e alumina em meio muito básico ( $\text{pH} > 12$ ) e um metal alcalino (geralmente Na) na presença de um direcionador orgânico específico (tetraetilamônio ou metiltriethylamônio) na faixa de temperatura de 130 a 160 °C por um período de 120-180 horas (Chu & Kuehl, 1984; Robson, 1998; Ernst, et al., 1987).

A zeólita ZSM-5 possui uma estrutura com poros tridimensionais formada pela intersecção de canais retos com canais em zig-zag ambos contendo anéis de 10 tetraedros  $\text{TO}_4$ . As aberturas destes canais são elípticas, possuindo dimensões de 5,4 x 5,6 Å na direção cristalográfica [010] e de 5,1 x 5,5 Å na direção [100], conforme mostrado na Figura 2.7 (Meier, 1996). A intersecção dos canais formam cavidades no interior da zeólita com diâmetro de aproximadamente 9 Å<sup>2</sup> (Derouane & Vedriner, 1980).

A zeólita ZSM-5 pode ser sintetizada a partir de um hidrogel similar ao empregado na síntese de ZSM-12, porém utilizando como direcionador orgânico o cátion de amônio quaternário tetrapropilamônio, geralmente na forma de brometo ou hidróxido (eventualmente na forma cloreto ou iodeto) na faixa de temperatura de 120 a 160 °C por um período de 45-300 horas (Derouane et al., 1981). Ao contrário da ZSM-12, a zeólita ZSM-5 pode ser cristalizada com razões Si/Al de 7,5 a infinito (Szostak, 1989).

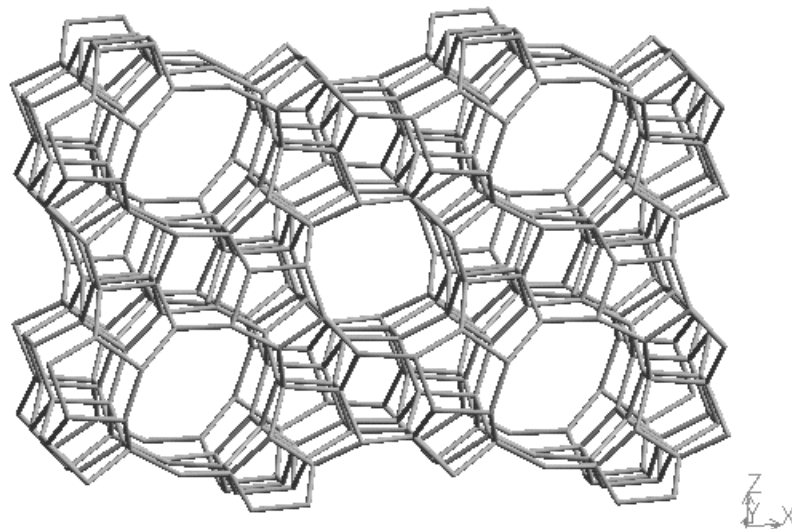


Figura 2.7 – Estrutura da Zeólita ZSM-5, onde se observam os poros de forma elíptica.

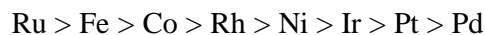
## 2.4.2 - Seleção e Deposição da Fase Metálica

### 2.4.2.1 - Seleção dos Metais

Os metais de transição são geralmente considerados como bons catalisadores de hidrogenação e atualmente é aceito que a maioria dos metais do grupo VIII têm atividade mensurável para a reação de hidrogenação do CO, sendo a distribuição dos produtos a característica de distinção (Vannice, 1977; Vannice & Garten, 1980; Dry, 1981). Para facilitar a comparação entre os diferentes tipos de metais, Vannice (1975) comparou a atividade específica de vários metais do grupo VIII para as reações de FT e observou que:



Contudo, a massa molecular média dos hidrocarbonetos produzidos diminui na seguinte ordem:



Esta classificação moderna confirma a sabedoria na escolha de catalisadores a base Fe (que eram relativamente baratos), para os primeiros estudos de hidrogenação do CO realizados na Alemanha (Storch et al., 1951). Catalisadores a base de Co foram



posteriormente, os mais utilizados, simplesmente porque estes requeriam menores pressões de operação para os reatores do que os catalisadores de Fe. Em condições de síntese o Fe forma óxidos, carbetos, nitretos e carbonitretos os quais também são ativos para SFT (Anderson, 1984), contudo, Fe tem uma maior tendência, que Co e Ni para a produção de depósitos carbonáceos que desativam o catalisador. De fato, a formação de carbetos de Co e Ni é termodinamicamente desfavorável nas condições de SFT (160 – 300 °C).

O níquel é essencialmente um catalisador de metanação, enquanto que, Co produz, principalmente, hidrocarbonetos de cadeia linear. Álcoois são raramente produzidos sobre os catalisadores de Co, sendo a água o principal produto oxigenado, enquanto que a atividade para a reação de *water-gas shift* é muito baixa. Outros metais do grupo VIII, notadamente, Rh, Re, Os, Pd, Pt e Ir produzem principalmente compostos oxigenados, parcialmente porque CO não se quimissorve dissociativamente sobre estes metais (Somorjai, 1981).

#### 2.4.2.2 - Deposição dos Metais

Conforme mencionado anteriormente, existem pelo menos quatro métodos para a distribuição do precursor do metal sobre a superfície do suporte. Precipitação ou coprecipitação de metais de transição, a partir de sais solúveis foram amplamente usados nos primeiros estudos (Stroch et al., 1951). Catalisadores comerciais à base de Fe e Co com cargas relativamente altas foram preparados deste modo. Contudo, recentes trabalhos com precipitação contínua, sob pH controlado, conduziram a síntese de catalisadores do tipo Fe/Cu/K suportados na zeólita ZSM-5 com baixa carga de metal e boa dispersão, os quais foram patenteados pela Mobil Co. (Bell, et al., 1987). Bartholomew et al. (1980) também utilizou precipitação em pH controlado para preparar uma série de catalisadores suportados de Ni com atividades específicas maior que as obtidas pelo método normal de impregnação. A deposição em fase vapor de metais sobre os catalisadores a partir de compostos organometálicos têm, também, emergido como uma técnica confiável para preparar materiais com sítios metálicos uniformemente distribuídos sobre os suportes.

Durante a impregnação em fase líquida, as espécies cataliticamente ativas são transportadas para o interior do suporte via forças capilares ou através de efeitos difusionais. Juntamente com os procedimentos de secagem, estes métodos conduzem a diferentes tipos de perfis de impregnação no suporte e, portanto, diferentes comportamentos catalíticos. Dependendo do tipo de suporte, podem ser utilizadas duas técnicas de impregnação: (i) *Umidade Incipiente* e (ii) *Mergulho*. Para suportes com baixa capacidade de adsorção do

precursor do metal, a umidade incipiente (também conhecida como impregnação capilar devido utilizar apenas a quantidade de solução suficiente para preencher o volume de poros do suporte) é o método mais utilizado (Huang & Schwarz, 1987a; Calleja et al., 1991), enquanto que impregnação por mergulho (onde o transporte de material ocorre somente por difusão) é possível para precursores que interagem com o suporte (Huang & Schwarz, 1987b; Trimm, 1980).

Os estudos de catalisadores impregnados indicam que o perfil de impregnação é determinado pela adsorvidade das espécies catalíticas sobre o suporte (Adesina, 1996). Komiyama (1985) relatou uma série de regras para a otimização dos perfis de impregnação durante o desenvolvimento de catalisadores metálicos para SFT:

- (i) Para reatores industriais onde, características operacionais induzem a transferência de massa, a impregnação deve ser realizada de modo que a fase ativa seja depositada o mais próximo possível do exterior da partícula de catalisador.
- (ii) Para reações controladas cineticamente, um perfil uniforme de distribuição do material impregnado é o mais recomendado.
- (iii) Se alguma impureza ou veneno catalítico pode ser depositado sobre a entrada dos poros do catalisador, seria desejável produzir uma impregnação de subsuperfície a qual providenciaria uma região na parte externa da partícula de suporte livre das espécies ativas, mantendo o veneno espacialmente separado destes componentes.

Brunelle (1979) verificou a dependência do pH sobre as características de adsorção em superfície de óxidos que são frequentemente empregados como suporte para catalisadores de SFT, ele observou que a adsorvidade do sistema de impregnação é determinada pelo pH da solução, ponto isoelétrico (PIE) da superfície do suporte e pelas as espécies químicas que estão se adsorvendo. Durante a secagem, o líquido é evaporado dos poros do catalisador e neste processo os precursores metálicos são redistribuídos. Novamente, a adsorvidade do impregnante pode ser influenciada pela velocidade e temperatura de secagem (Hegedus et al., 1979; Komiyama, 1985; Brunelle, 1979). Desde que a maioria das soluções impregnantes é aquosa, a temperatura de secagem em condições de pressão atmosférica, é normalmente de

100 – 110 °C. No entanto, uma velocidade de secagem rápida pode induzir a redistribuição das espécies impregnantes para o centro da partícula. Além disso, cada um dos processos de secagem, seja em regime de velocidade constante ou decrescente exerce um efeito diferente (Komiyama et al., 1980). Desse modo, tem se verificado que o tipo de espécie química, a natureza do suporte (básico ou ácido), método de impregnação (por transporte capilar ou difusional), pH (acima ou abaixo do PIE) e velocidade de secagem (constante ou decrescente) podem ser relacionados ao perfil de impregnação e, portanto, a atividade e seletividade do catalisador. Além disso, as temperaturas de calcinação e redução também influenciam na performance do catalisador (Delmon, 1987).

### 2.4.3 - Efeito de Promotores

A presença de promotores, notadamente metais alcalinos sobre a superfície de metais de transição altera a energia de ligação, bem como, a probabilidade adesão das moléculas reativas (Broden et al., 1976). Estudos de Benzinger & Madix (1980) mostram que o calor de adsorção das moléculas de CO e H<sub>2</sub> é aumentado pela adição de K a superfície de Ni. Somorjai (1981) também relatou a inibição do envenenamento de óxido de ferro durante a reação de hidrogenação do monóxido de carbono pela adição de K. Lee & Ponc (1987) identificaram os seguintes efeitos da adição de metais alcalinos sobre catalisadores de FT:

- (i) Melhoria da mobilidade de suportes tais como SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>. Isto afeta o espalhamento do suporte sobre o metal e, portanto, aumenta o efeito de promoção.
- (ii) Aditivos alcalinos diminuem a velocidade de redução dos íons M<sup>n+</sup> (óxido do metal ativo), permanecendo uma maior quantidade destes íons sobre a superfície após uma redução padrão. Eles também podem influenciar a redução de óxidos de metais de transição tais como óxidos de V e Ti para estados de oxidação mais baixos que permitem uma melhor adesão dos metais à superfície.
- (iii) Adição de álcalis diminui a área superficial acessível aos metais ativos afetando a atividade e seletividade do catalisador.

- (iv) Melhoram a velocidade de dissociação do CO, mas ao mesmo tempo, aumentam a estabilidade de intermediários contendo oxigênio como formatos ou acetatos.
- (v) Álcalis parece aumentarem a ativação das moléculas de CO pela influência sobre a força da ligação C-O e por aumentar as propriedades migratórias do CO (inserção).

#### **2.4.4 - Catalisadores Bimetálicos**

Dos estudos de catalisadores monometálicos torna-se evidente que a presença de dois ou mais metais conduzem, freqüentemente, a um melhor catalisador de FT. De fato, o uso de catalisadores bimetálicos (ou multimetálicos) é uma prática comum há vários anos, nas operações de reforma com vapor de água (Sinfelt, 1983). Mas, foi somente na última década que pesquisas na área de SFT utilizou-se da vantagem em potencial desta classe de catalisadores (Biswas et al., 1988). Apenas a título de definição, é considerado um catalisador bimetálico, aquele no qual os dois metais em questão possuem individualmente atividade para a SFT. Sendo que o objetivo da formulação bimetálica é obter vantagens de possíveis efeitos sinérgicos os dois metais e, portanto produzir catalisadores altamente ativos, seletivos e estáveis. Sachtler & van Santen (1977) notaram que a seletividade de ligas metálica é freqüentemente diferente daquelas de seus componentes individuais ou de alguma mistura mecânica deles. Além disso, sob condições industriais, catalisadores bimetálicos exibem uma maior estabilidade quando comparado aos monometálicos. Estes novos atributos de sistemas multimetálicos são devidos a mudanças na estruturas eletrônica e geométrica dos catalisadores. Foger (1984) descreveu sete possíveis microestruturas de um catalisador bimetálico. O número de possíveis espécies ativas aumenta dramaticamente quando a superfície dos cristalitos é composta por dois metais. De fato, a performance catalítica é determinada pela composição atômica da superfície dos cristalitos e não meramente pela composição global, já que os átomos da superfície possuem um estado de coordenação incompleto e, portanto uma melhor característica de adsorção. Estudos sobre o estado de coordenação dos sítios metálicos de um catalisador bimetálico mostraram que (Adesina, 1996):

- (i) Sítios com um baixo número de coordenação são enriquecidos no constituinte com menor calor de atomização (isto é, menor energia superficial).

- (ii) O grau de enriquecimento aumenta com o decréscimo do número de coordenação do sítio.
- (iii) O grau de enriquecimento decresce com o aumento da temperatura.

Pode ser notado, contudo, que a habilidade para formar ligas não é necessariamente a condição para que o sistema seja de interesse como catalisador, desde que a miscibilidade de pequenas partículas de ligas é maior do que seria esperado com base nos diagramas de fase. Por exemplo, os pares Os-Co e Ru-Cu são completamente imiscíveis quando misturados, mas formam agregados bimetalícos quando depositados sobre um suporte, sendo que as propriedades de superfície revelam uma extensiva interação entre os dois elementos. Portanto justifica-se o uso dos termos “agregados” para os sistemas bimetalícos não suportados e “aglomerados bimetalícos” para sistemas com grandes dispersões metálicas suportados em óxidos ou outros compostos (Sinfelt, 1983). Desse modo, não é surpreendente que em alguns casos, atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores bimetalícos podem sofrer desvios em relação ao comportamento aditivo previsto das propriedades individuais dos metais. Na realidade, efeitos de grupo são normalmente dominantes devido à necessidade do agrupamento de átomos possuir um tamanho crítico para se ancorar num sítio ativo. Conforme indicado na Figura 2.8, além da formação de ligas, vários outros fatores modulam os efeitos de grupo de sistemas bimetalícos.



Figura 2.8 – Fatores que afetam as propriedades químicas dos catalisadores bimetalícos (Biswas et al., 1988).

---

---

**Capitulo 3**  
**Materiais e Métodos**

---

---

## 3. Materiais e Métodos

Esta parte do trabalho descreve a metodologia experimental utilizada para a síntese e caracterização dos catalisadores, bem como as condições empregadas nos testes catalíticos. Basicamente, este capítulo foi dividido em três partes principais: a síntese dos catalisadores, a caracterização físico-química e a avaliação de suas propriedades catalíticas.

### 3.1 - Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores em estudo são formados de duas partes principais: o suporte e a fase metálica, desse modo, a síntese dos catalisadores foi dividida na obtenção dos suportes e na impregnação da fase metálica.

#### 3.1.1 - Síntese dos Suportes

A síntese da zeólita ZSM-12 foi estudada detalhadamente na fase inicial deste projeto, dessa forma, o método descrito nesta parte do trabalho é o resultado dessa otimização (Silva et al., 2003). No caso da síntese da zeólita ZSM-5, que já foi amplamente estudada, utilizou-se para a sua síntese um método baseado na literatura (Araujo, et al., 1996).

O procedimento para a obtenção dos suportes envolve três etapas principais: síntese hidrotérmica das zeólitas, calcinação para remoção do direcionador orgânico e troca catiônica com solução de cloreto de amônia seguida de uma nova calcinação para se obter o material na forma ácida.

##### 3.1.1.1 - Síntese da Zeólita ZSM-12

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, usando sílica amorfa (93% SiO<sub>2</sub> e 7% H<sub>2</sub>O, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (98%, Merck) como fonte de Na, pseudoboehmita Catapal B (Vista Chemical, 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 30% H<sub>2</sub>O) como fonte de Al, como direcionador estrutural o cloreto de metiltriethylamônio - MTEACl (99%, Sigma) e água destilada como solvente. Os materiais precursores foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 20 MTEACl : 10 Na<sub>2</sub>O : 1,25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 100 SiO<sub>2</sub> : 2000 H<sub>2</sub>O, sendo a razão molar Si/Al do gel igual a 80.

O procedimento para a obtenção do gel para a síntese da ZSM-12 consiste das seguintes etapas:

- 1) Dissolução do NaOH em metade da água requerida para a síntese.
- 2) Adição da pseudoboehmita, seguida de aquecimento a 70 °C, sob agitação por 1 hora (solução A).
- 3) Dissolução do MTEACl no restante da água (solução B).
- 4) Misturar as soluções A e B, mantendo-se o sistema sob agitação por 20 min.
- 5) Adição da sílica gel, seguida de agitação por mais 2 horas.

Após a preparação do gel, este foi transferido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 140 °C por 144 horas (6 dias). Após a cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. O seu conteúdo foi transferido para um Becker contendo 100 mL de água destilada, sendo em seguida submetido a um banho de ultra-som por 25 min para homogeneização das partículas formadas. Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado diversas vezes com água destilada (até o pH do filtrado atingir o valor de 7) e seco em estufa a 100 °C por 12 horas.

### 3.1.1.2 - Síntese da Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, usando sílica amorfa (93% SiO<sub>2</sub> e 7% H<sub>2</sub>O, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (98%, Merck) como fonte de Na, sulfato de alumínio hexadecahidratado – Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.16H<sub>2</sub>O (99%, Merck) como fonte de Al, brometo de tetrapropilamônio (TPABr) como direcionador estrutural (99%, Merck) e água destilada como solvente. Os materiais precursores foram misturados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 10,6 TPABr : 14,3 Na<sub>2</sub>O : 2,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 100 SiO<sub>2</sub> : 2000 H<sub>2</sub>O, sendo a razão molar Si/Al do gel igual a 50.

O procedimento de mistura dos reagentes para a obtenção do gel para a síntese da zeólita ZSM-5 adotado neste trabalho foi muito similar ao utilizado para a ZSM-12. Exceto que o material empregado como fonte de alumínio foi diferente (sulfato de alumínio ao invés de pseudoboehmita). Outra diferença no procedimento é que a zeólita ZSM-5 é sintetizada utilizando-se como direcionador orgânico o brometo de tetrapropilamônio. Devido ao



emprego de uma fonte de alumínio solúvel, o procedimento de mistura dos reagentes foi modificado em relação ao utilizado para a ZSM-12, conforme detalhado a seguir:

- 1) Dissolução do hidróxido de sódio em metade da água requerida na síntese.
- 2) Adição da sílica gel seguida de forte agitação por 1 hora (solução A).
- 3) Dissolução do brometo de tetrapropilamônio no restante da água.
- 4) Adição do sulfato de alumínio hexadecahidratado seguida de agitação por 1 hora (Solução B).
- 5) Misturar as soluções A e B mantendo-se o sistema sob agitação por mais 2 horas.

Após a obtenção do gel de síntese, este foi transferido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 150 °C por 168 horas (7 dias). Após a cristalização, o sólido foi recuperado pelo procedimento similar ao utilizado para a zeólita ZSM-12 e seco em estufa a 100 °C por 12 horas.

### **3.1.2 - Calcinação dos Suportes**

Após a síntese, as zeólitas foram submetidas à calcinação, através de um procedimento em dois estágios, conforme é mostrado esquematicamente na Figura 3.1. Inicialmente, amostra é submetida a uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até atingir 550 °C em atmosfera inerte de nitrogênio (vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>). Após a temperatura atingir 550 °C, mantém-se o sistema nestas condições por 1 hora. Em seguida, o fluxo de N<sub>2</sub> é substituído por ar sintético na vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> e o sistema é mantido nestas condições por 9 horas. Este procedimento de calcinação visa a remoção do direcionador estrutural orgânico de maneira mais branda, evitando que este seja queimado rapidamente pelo oxigênio. O que acarretaria na liberação de grandes quantidades de calor dentro dos poros da zeólita causando danos à estrutura cristalina.

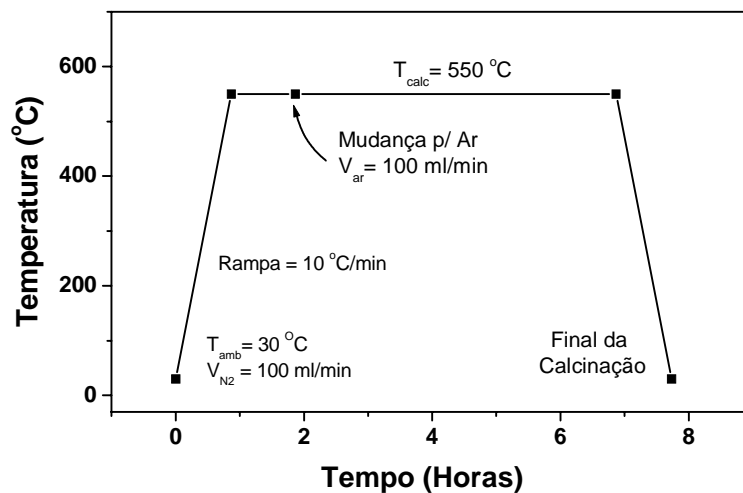


Figura 3.1 – Procedimento calcinação utilizado para a remoção do direcionador orgânico das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5.

O sistema que foi utilizado para a calcinação das amostras das zeólitas sintetizadas neste trabalho está representado esquematicamente na Figura 3.2, o qual consiste de um forno com controle de temperatura, contendo um tubo onde é possível admissão de gases sobre a amostra a ser calcinada.

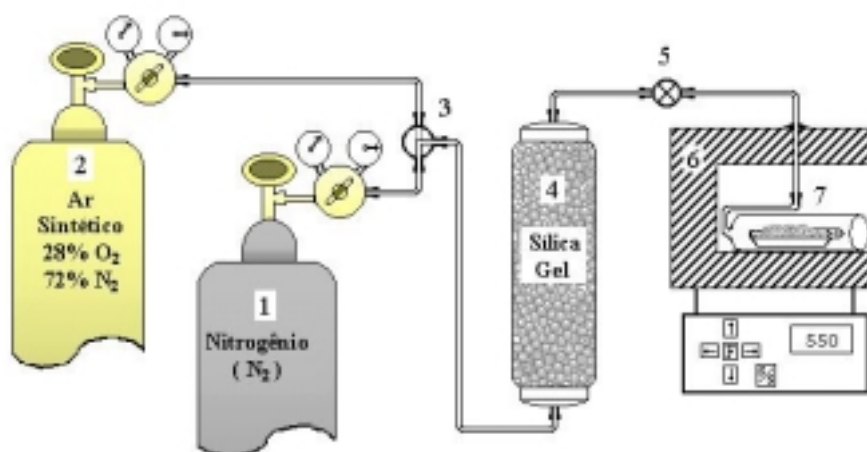
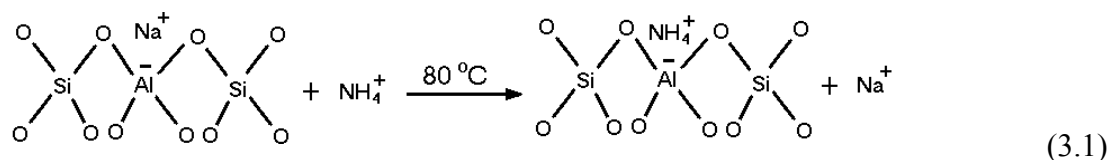


Figura 3.2 – Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras de ZSM-12. Onde: 1 e 2- cilindros de ar sintético e  $N_2$ , 3- válvula de seleção de gases, 4- adsorvente para retenção de umidade, 5- válvula de ajuste de vazão, 6- forno e 7- amostra.

### 3.1.3 - Troca Iônica

Após a calcinação a zeólita foi submetida a um processo de troca iônica, onde os cátions sódio compensando as cargas da estrutura das zeólitas são substituídos pelos os íons amônio provenientes de uma solução de cloreto de amônio, conforme a reação indicada na Equação (3.1).



As diversas etapas envolvidas no procedimento de troca iônica são descritas abaixo:

- 1) Transferir a amostra da zeólita (cerca de 5g) previamente calcinada para um balão de fundo chato de 250 mL.
- 2) Adicionar 250 mL de solução 1,0 molar de cloreto de amônio a 80 °C, manter o sistema sob forte agitação por 2 horas utilizando um condensador para evitar perdas de água da solução (sistema de refluxo, ver Figura 3.3).
- 3) Filtrar a vácuo, lavando o sólido com cerca de 1 litro de água destilada a 80 °C para remover os íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) não trocados e os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ).
- 4) Repetir os itens 1, 2 e 3 mais duas vezes, totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

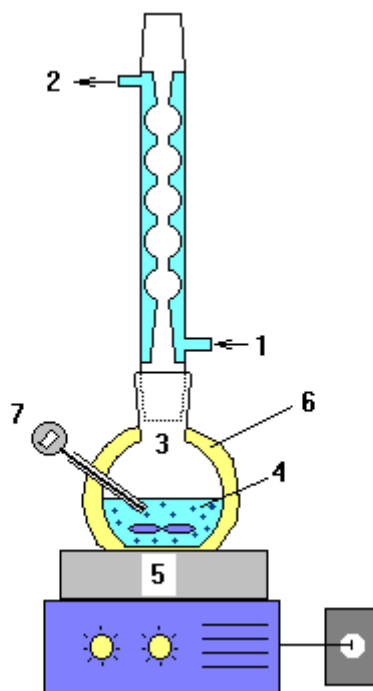
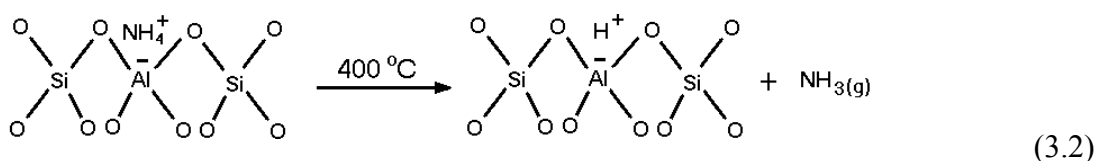


Figura 3.3 – Diagrama esquemático do sistema de refluxo utilizado na troca iônica, onde: 1 e 2- entrada e saída de água de refrigeração, 3- balão de fundo chato, 4- suspensão da zeólita na solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5- agitador magnético com aquecimento, 6- manta de fibra de vidro para isolamento, 7- termômetro.

As amostras trocadas com o íon amônio são secas em estufas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. Em seguida são submetidas ao seguinte tratamento térmico: aquecimento da temperatura ambiente até  $400\text{ }^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de  $100\text{ mL min}^{-1}$ . Após atingir  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , mantém-se o sistema nestas condições por 2 horas. Durante esta etapa de calcinação ocorre a decomposição dos íons  $\text{NH}_4^+$  que estão compensando cargas dentro da estrutura da zeólita liberando  $\text{NH}_3$  e um  $\text{H}^+$ , conforme esquema indicado na Equação (3.2). Este próton originado da decomposição do íon amônio se liga aos oxigênios próximos ao alumínio estrutural gerando um sítio ácido de Brønsted, tornando a superfície da zeólita ácida. As amostras das zeólitas na forma ácidas serão representadas como: HZSM-12 e HZSM-5.



### 3.1.4 - Deposição dos Metais sobre o Suporte

A deposição dos metais sobre os suportes HZSM-12 e HZSM-5 foi realizada por impregnação com excesso de solvente utilizando-se o nitrato de cobalto hexahidratado –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Merck) como fonte de cobalto e o nitrato de ferro nonahidratado -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%, Merck) como fonte de ferro.

Com o objetivo de se estudar a influência da composição dos metais ativos depositados sobre as propriedades catalíticas, foram preparados dois grupos de catalisadores: um grupo contendo apenas um metal (Co ou Fe), e o segundo grupo contendo os dois metais (Co e Fe) depositados simultaneamente, mas em diferentes proporções. A concentração mássica percentual dos metais depositados em relação à massa do suporte (em base seca) para todos os catalisadores deste estudo foi fixada em 9 %. As massas de nitrato de cobalto e/ou ferro necessária para a impregnação de 5 g de zeólita com 9 % de metais estão indicadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Massa(s) de nitrato de cobalto e/ou de ferro necessárias para se impregnar 5 g de HZSM-12 ou HZSM-5 com 9% de metais.

Amostra <sup>a</sup>	Concentração de Metal (%)		Massa da Fonte dos Metais (g)	
	Cobalto	Ferro	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
9CoHZX	9	0	2,2448	0
6Co3FeHZX	6	3	1,4965	1,0956
4,5Co4,5FeHZX	4,5	4,5	1,1224	1,6434
3Co6FeHZX	6	3	0,7483	2,1912
9FeHZX	0	9	0	3,2268

<sup>a</sup> HZX representa o suporte: HZSM-12 ou HZSM-5

O procedimento de impregnação dos metais consiste das seguintes etapas:

- 1) Pesar cerca de 5 g de uma amostra de zeólita (HZSM-12 ou HZSM-5) seca em estufa a 120 °C por 12 horas;
- 2) Pesar as quantidades necessárias de nitrato de cobalto e/ou de ferro (dependendo se o catalisador é mono- ou bimetálico), conforme Tabela 3.1 e dissolver em 5 mL de água destilada;
- 3) Adicionar a solução obtida no item (2) a massa de zeólita do item (1), homogeneizar a suspensão obtida;
- 4) Evaporar o excesso de solvente da suspensão do item (3) a 70 °C, em uma chapa aquecedora homogeneizando a mistura periodicamente;
- 5) Após a evaporação do excesso de água, transferir o sólido obtido para a estufa e secar a 100 °C por 12 horas.

Após a impregnação dos catalisadores com os sais precursores metálicos, estes são submetidos a um processo de calcinação, cujo objetivo é decompor os íons nitrato convertendo os sais dos metais em óxidos. O processo de calcinação consiste no aquecimento da amostra a 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 400 °C em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>. Após a temperatura atingir 400 °C, mantém-se o sistema nestas condições por 2 horas.

Os dados da literatura (Tiernan et al., 2001) mostram que em temperaturas superiores a 200 °C, o nitrato de cobalto se decompõe liberando NO<sub>x</sub> e os cátions Co<sup>2+</sup> são convertidos em Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> através da reação indicada na Equação (3.3). No caso do nitrato de ferro a decomposição é similar, contudo o óxido formado é o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme a Equação (3.4) (Unmuth et al., 1980).



## 3.2 - Caracterização dos Catalisadores

### 3.2.1 - Determinação da Composição Química

#### 3.2.1.1 - Composição dos Suportes

As amostras de HZSM-12 e HZSM-5 foram submetidas à análise química via absorção atômica em um equipamento da Varian modelo SpectrAA-10, onde foram determinadas as concentrações globais de Al e Na.

O procedimento para a dissolução das amostras de zeólitas consiste das seguintes etapas:

- 1) Pesar cerca de 50 mg de uma amostra de zeólita (HZSM-12 ou HZSM-5) seca em estufa a 120 °C por 12 horas;
- 2) Transferir a amostra para um Becker de Teflon, adicionar 5 mL de HF a 40% e diluir para 20 mL com água destilada
- 3) Aquecer a solução a 80 °C, para evaporar o excesso de ácido e reduzir o volume para cerca de 1 mL.
- 4) Adicionar 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 10 mL de água destilada
- 5) Aquecer a solução a 80 °C, para evaporar o excesso de ácido e reduzir o volume para cerca de 1 mL.
- 6) Diluir a solução resultante para 50 mL.

Devido ao método empregado para a abertura das amostras consistir na dissolução com HF. O silício presente nos materiais foi convertido no gás SiF<sub>6</sub> e evaporado da solução. Desse modo, a concentração de Si foi determinada por diferença, assumindo que a zeólita não contém impurezas, tais como, fases amorfas. A concentração de hidrogênio, também foi determinada por diferença, assumindo que todo o Al presente na amostra faz parte da estrutura da zeólita e possui um cátion de compensação, que pode ser H<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>. Portanto, conhecendo-se as concentrações de Al e Na determina-se a de hidrogênio.

As medidas das concentrações de Al e Na foram realizadas por comparação com padrões preparados de acordo com o manual do equipamento nas concentrações de 3, 5, 10 e 15 ppm para o Al e 0,25; 0,50; 0,75 e 1 ppm para o Na. As soluções das amostras foram diluídas de modo que suas concentrações fossem alteradas para a faixa de leitura dos padrões.

### 3.2.1.2 - Concentração de Metais

Os catalisadores contendo cobalto e ferro, na forma de óxidos, foram submetidos à análise química via fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento da Shimadzu modelo EDX-800, onde foram quantificadas as concentrações de ferro e cobalto.

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg de catalisador na forma de um pó fino. O fundo do porta-amostra utilizado para as medidas é formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse. Durante as análises foi passado uma corrente de He de alta pureza (vazão de 200 mL min<sup>-1</sup>) entre o porta-amostra e o detector para purgar o ar. Os espectros de fluorescência das amostras dos catalisadores monometálicos (9CoHZ12, 9FeHZ12, 9CoHZ5 e 9FeHZ5) foram utilizados como padrões externos. Assumindo que a concentração de Co e Fe na forma de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nestas amostras, correspondem exatamente à concentração teórica que foi impregnada.

A intensidade de todos os picos no espectro de FRX por energia dispersiva foi normalizada em relação ao pico do Si, de modo a corrigir diferenças na quantidade de amostra exposta aos raios X. Funcionando como um padrão interno, já que a concentração de Si é constante em cada uma das zeólitas.

Os resultados de composição química para o Co e Fe, obtidos a partir das análises de FRX foram utilizados para verificar a eficiência do processo de impregnação adotado neste trabalho.

### 3.2.2 - Difração de Raios X

As amostras das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação de CuK $\alpha$  com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2 $\theta$  de 3-80 graus com velocidade de goniômetro de 2° min<sup>-1</sup> com um passo de 0,02 graus.

Os difratogramas de raios X dos suportes após o processo de cristalização hidrotérmica foram utilizados para identificação dos materiais (tipo de estrutura cristalina) e também, na verificação da presença de fases contaminantes por comparação com os dados



publicados na literatura (Robson, 2001; Treacy et al., 1996). Enquanto que as análises de DRX realizadas após os processos de calcinação e troca iônica foram importantes na verificação da integridade das estruturas das zeólitas.

As análises de DRX dos catalisadores após a impregnação com os metais cobalto e ferro foram utilizadas na identificação dos óxidos que foram formados após a calcinação destes materiais. Os difratogramas obtidos foram comparados as fichas cadastradas com os dados de difração para os diversos tipos de óxidos de cobalto e ferro conhecidos.

Para facilitar a identificação dos óxidos presentes na superfície dos materiais, foram preparados óxidos de cobalto e ferro através da calcinação dos sais precursores destes metais, nas mesmas condições de aquecimento que os catalisadores foram submetidos. Estes óxidos foram, em seguida, submetidos à análise de DRX.

### **3.2.3 - Análises Termogravimétricas**

Estas análises foram realizadas em uma termobalança da Metler modelo TGA/SDTA 851, com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de ambiente até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando-se atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  ou de ar sintético, na vazão de  $25\text{ mL min}^{-1}$ . O gás utilizado na análise, inerte ou oxidante, foi escolhido em função do tipo de decomposição que a amostra pode sofrer. Em todas as corridas utilizaram-se cadinhos de alumina de  $70\text{ }\mu\text{L}$  e uma massa de amostra de aproximadamente 20 mg.

A partir das curvas termogravimétricas (TG) das zeólitas, na forma não calcinada, foram determinadas as quantidades de água intracristalina e de direcionador orgânico, bem como, as faixas de temperaturas onde estas moléculas foram removidas. Estes dados foram fundamentais para a determinação da menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador orgânicos dos poros das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5.

As análises termogravimétricas dos catalisadores impregnados com os nitratos de cobalto e ferro foram realizadas em atmosfera de ar sintético. A partir destas análises foi possível determinar a temperatura mais adequada para a calcinação destes materiais, de modo a decompor os sais precursores e estabilizar os metais na forma de óxido.

### **3.2.4 - Determinação do Diâmetro das Partículas**

As curvas de distribuição de diâmetro das partículas das zeólitas antes e depois da impregnação dos metais foram determinadas em um analisador de diâmetro de partículas a laser da Cilas, modelo 1064L. Antes destas medidas, as amostras dos catalisadores previamente calcinadas foram passadas por uma peneira de 140 mesh (diâmetro das malhas menor que 104  $\mu\text{m}$ ). Em seguida, uma pequena massa de amostra, entre 10-20 mg, foi dispersa em água destilada através de um banho de ultra-som e analisada no equipamento. Os resultados destas análises consistem em histogramas de distribuição dos diâmetros das partículas, que podem ser utilizados para se determinar o diâmetro médio.

### **3.2.5 - Espectroscopia na Região do Infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, usando KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 1 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilador e submetida a uma pressão de 8 ton  $\text{cm}^{-2}$ , formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , contudo os resultados apresentados no trabalho se restringem a faixa de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , que é a região onde aparecem as bandas principais associadas às estruturas dos materiais em estudo.

### **3.2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura**

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da PHILIPS modelo ESEM. O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para melhorar a condução da amostra. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 200 e 1000 vezes.

### 3.2.7 - Determinação da Área Superficial

A área superficial das zeólitas antes e após a impregnação com os metais foi determinada através da adsorção de  $N_2$  a 77 K usando o método de BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,1g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 200 °C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de  $N_2$  para os suportes HZSM-12 e HZSM-5 foram obtidas na faixa de  $P/P_0$  variando de 0,02 a 0,95, permitindo se obter diversas informações sobre estes materiais, tais como: área superficial, área externa, volume microporoso, etc. No caso das amostras de catalisadores contendo os metais Fe e Co foi medido somente, pontos com  $P/P_0$  entre 0,02-0,30, de modo a se determinar a área superficial. Os dados de área específica são importantes para se avaliar a influência da deposição dos metais sobre as propriedades texturais das zeólitas utilizadas como suporte.

### 3.2.8 - Medidas de Acidez Superficial

A avaliação das propriedades ácidas dos catalisadores foi obtida através da adsorção de n-butilamina por um método em fluxo, em um aparato mostrado esquematicamente na Figura 3.4. Nestas medidas, foi utilizado cerca de 0,1 g de amostra, a qual foi ativada a 400 °C, sob vazão de nitrogênio de 100 mL min<sup>-1</sup> durante duas horas. Após esta etapa, a temperatura foi reduzida para 95 °C e o nitrogênio foi desviado para um saturador contendo n-butilamina líquida, mantida a temperatura ambiente. A corrente de nitrogênio saturada com vapores de n-butilamina fluiu através do reator contendo à amostra por 40 minutos, de modo a assegurar uma completa saturação de todos os centros ácidos com as moléculas da amina. Em seguida, o catalisador saturado com n-butilamina foi purgado com nitrogênio, na mesma temperatura de saturação, por 1 hora para remover as moléculas de base fisicamente adsorvida.

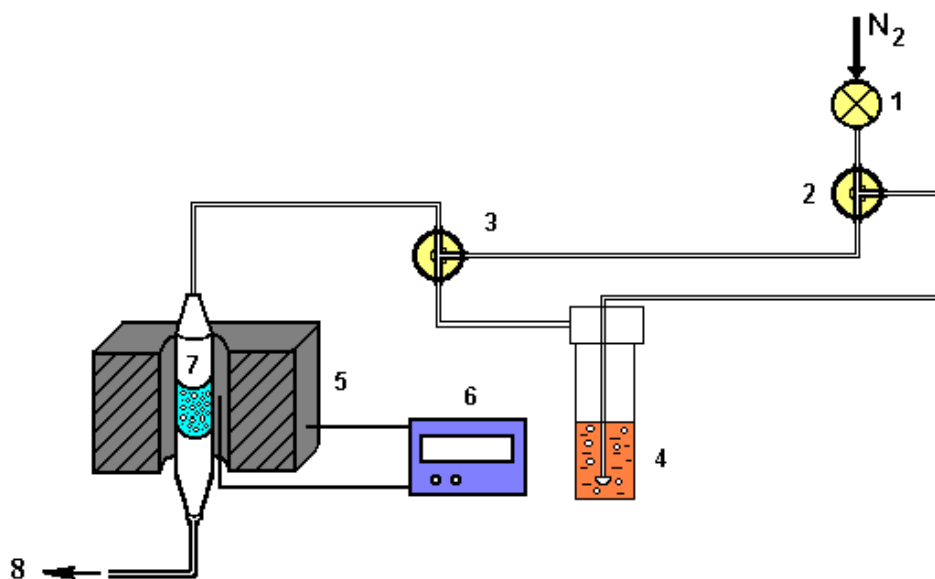


Figura 3.4 – Diagrama esquemático do sistema de adsorção de bases utilizado para as medidas de acidez. Onde: 1 - válvula para ajuste da vazão de N<sub>2</sub>, 2 e 3 - válvula de três vias, 4 - saturador contendo n-butilamina, 5 - forno, 6 - controlador de temperatura do forno, 7 - reator contendo a amostra, 8 - saída de gases do sistema.

As amostras saturadas com n-butilamina foram transferidas para uma termobalança TGA/SDTA 851 da Metler e submetidas aos seguintes tratamentos:

- 1) Purga com nitrogênio a 100 °C por uma hora, para remover umidade e/ou n-butilamina fisissorvida.
- 2) Aquecimento a 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura de 100 °C até 800 °C para dessorver as moléculas de n-butilamina retidas nos sítios ácidos dos catalisadores.

A partir das curvas termogravimétricas de dessorção da n-butilamina foi possível determinar a massa de base retida pelos sítios ácidos dos catalisadores. Esta massa foi convertida em número de moles e a acidez dos materiais foi definida como a razão entre o número de milimoles de n-butilamina e a massa do catalisador.

### 3.2.9 - Redução à Temperatura Programada

As análises de redução à temperatura programada (RTP) foram realizadas em um equipamento de RTP similar ao desenvolvido por Robertson et al. (1975), conforme mostrado na Figura 3.5. Estas medidas foram obtidas utilizando-se uma mistura redutora contendo 1,5 % de H<sub>2</sub> em Ar, com uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> e o gás de referência foi o argônio de alta pureza, na mesma vazão. O consumo de hidrogênio foi monitorado com um detector de condutividade térmica (DCT) de alta sensibilidade. A temperatura do bloco do DCT foi mantida constante a 100 °C, bem como as temperaturas das tubulações internas que conduzem os gases efluentes do reator. O filtro criogênico utilizado para a remoção da água produzida durante a redução foi preparado utilizando-se isopropanol misturado com nitrogênio líquido, atingindo uma temperatura inferior a -70 °C.

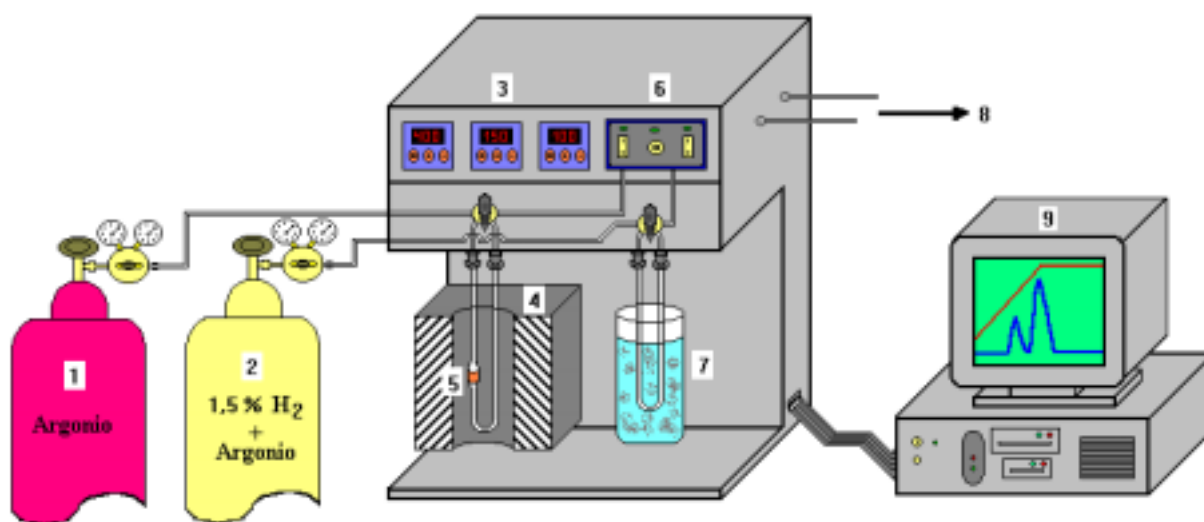


Figura 3.5 – Diagrama esquemático do equipamento utilizado para as análises de RTP. Onde: 1, 2- cilindros de gases, 3- controladores de temperatura do forno, das linhas aquecidas e do bloco do DCT, 4- forno, 5- reator de quartzo contendo a amostra, 6- DCT, 7- banho criogênico para remoção de água, 8- saída de gases para exaustão, 9- computador para coleta dos dados.

O procedimento para as análises de RPT adotado neste trabalho consistiu das seguintes etapas:

- 1) Pesar aproximadamente 20 mg de uma amostra de catalisador seca em estufa por 12 horas a 120 °C e transferir para um reator em U de quartzo.
- 2) Ajustar as vazões de argônio (inerte) e da mistura redutora (1,5% H<sub>2</sub> em Ar) para aproximadamente 30 mL min<sup>-1</sup>.
- 3) Aquecer a amostra até 100 °C sob vazão de argônio e manter o sistema nestas condições por 30 min para remover a umidade da amostra.
- 4) Substituir a vazão de argônio pela mistura redutora. Aguardar a estabilização da linha de base.
- 5) Aquecer o catalisador de 100 até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> para se registrar o perfil de RTP.

As análises de RTP foram utilizadas para se determinar as melhores condições experimentais para redução das amostras antes de serem utilizadas nos testes catalíticos e verificar as possíveis interações dos óxidos de ferro e cobalto com os suportes.

### **3.2.10 - Análises Termogravimetria em Atmosfera de H<sub>2</sub>**

As análises termogravimétricas em atmosfera redutora foram realizadas em uma termobalança TGA/SDTA 851 da Mettler, utilizando-se cerca de 20 mg de catalisador. O Procedimento de análise consistiu das seguintes etapas:

- 1) Inicialmente, a amostra foi aquecida a 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 250 °C, sob vazão de nitrogênio de 25 mL min<sup>-1</sup>. O sistema foi mantido nestas condições por 30 min, para remover a umidade da amostra.
- 2) A amostra foi resfriada para 100 °C, a corrente de N<sub>2</sub> foi substituída por H<sub>2</sub> na vazão de 25 mL min<sup>-1</sup>. O sistema permaneceu nestas condições por 10 min para atingir o equilíbrio.
- 3) Finalmente, o catalisador foi aquecido a 10 °C min<sup>-1</sup> de 100 até 600 °C para se registrar a curva de redução.

As variações de massas obtidas a partir das curvas termogravimétricas podem ser facilmente relacionadas às diversas etapas de redução dos óxidos metálicos presentes na amostra.

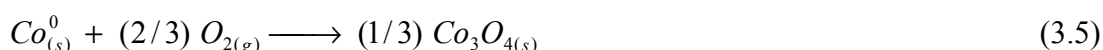
### 3.2.11 - Determinação do Percentual de Redução

O percentual de redução de catalisadores metálicos foi determinado através de termogravimetria no mesmo equipamento utilizado para as análises de redução com hidrogênio. Neste caso o procedimento adotado consistiu das seguintes etapas:

- 1) Aquecer a amostra a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob vazão de hélio de  $25\text{ mL min}^{-1}$ . Manter o sistema nestas condições por 30 min, para remover a umidade da amostra.
- 2) Resfriar a amostra a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , substituir a corrente de He por  $\text{H}_2$  na vazão de  $25\text{ mL min}^{-1}$ . Aguardar 10 min para atingir o equilíbrio.
- 3) Aquecer o catalisador em atmosfera de  $\text{H}_2$  de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Após atingir  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  permanecer nestas condições por 3 horas para assegurar o maior grau de redução possível.
- 4) Após a redução da amostra, ainda na temperatura de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , substituir o  $\text{H}_2$  por He e manter o catalisador nestas condições por 1 hora para remover o hidrogênio adsorvido na amostra.
- 5) Submeter o catalisador reduzido a uma atmosfera oxidante de 5% de  $\text{O}_2$  em hélio (vazão de  $25\text{ mL min}^{-1}$ ) por 1 hora para oxidar os metais reduzidos.

O aumento de massa do catalisador após o processo de oxidação a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  na termobalança é utilizado para se determinar o percentual de redução através dos seguintes processos:

- (i) Para os catalisadores monometálicos de cobalto foi assumido que todo o Co contido na amostra se oxida para formar o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de acordo com a Equação (3.5), conforme metodologia proposta por Bartholomew et al. (1974) para catalisadores de cobalto suportado.



Considerando-se o aumento de massa da amostra após a oxidação ( $M_{\text{O}_2}$ ) como sendo o resultado da adição de  $\text{O}_2$  ao metal. O valor de  $M_{\text{O}_2}$  expresso na unidade  $\mu\text{mol}_{\text{O}_2} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$

permite calcular o percentual de redução do cobalto no catalisador ( $\%R_{Co}$ ) a partir da Equação (3.6).

$$\%R_{Co} = \left( \frac{M_{O_2}}{100} \right) \cdot \left( \frac{1}{2/3} \right) \cdot \left( \frac{MM_{Co}}{\%Co} \right) \quad (3.6)$$

Onde:  $MM_{Co}$  representa a massa molar do cobalto ( $58,93 \text{ g mol}^{-1}$ ) e  $\%Co$  é o percentual de cobalto no catalisador.

(ii) No caso dos catalisadores contendo apenas ferro foi assumido que ele reage com o oxigênio formando exclusivamente o  $Fe_2O_3$ , conforme indicado na Equação (3.7).



Analogamente aos catalisadores de Co, temos que o percentual de redução do Fe ( $\%R_{Fe}$ ) nestes materiais pode ser definido pela Equação (3.8).

$$\%R_{Fe} = \left( \frac{M_{O_2}}{100} \right) \cdot \left( \frac{1}{3/4} \right) \cdot \left( \frac{MM_{Fe}}{\%Fe} \right) \quad (3.8)$$

Onde:  $MM_{Fe}$  representa a massa molar do ferro ( $55,85 \text{ g mol}^{-1}$ ) e  $\%Fe$  é o percentual de ferro no catalisador.

(iii) Para os catalisadores bimetálicos foi assumido que o oxigênio consumido pela amostra reage com os metais cobalto e ferro proporcionalmente as suas frações molares relativas ( $X_{Co}$  e  $X_{Fe}$ ) no catalisador, que foram definidas de acordo com as Equações (3.9) e (3.10).

$$X_{Co} = \left( \frac{\%Co}{MM_{Co}} \right) / \left( \frac{\%Co}{MM_{Co}} + \frac{\%Fe}{MM_{Fe}} \right) \quad (3.9)$$

$$X_{Fe} = \left( \frac{\%Fe}{MM_{Fe}} \right) / \left( \frac{\%Co}{MM_{Co}} + \frac{\%Fe}{MM_{Fe}} \right) \quad (3.10)$$



Portanto, o percentual de redução dos metais nos catalisadores bimetálicos de Co e Fe ( $\%R_{Co-Fe}$ ) foi definido de acordo com a Equação (3.11).

$$\%R_{Co-Fe} = \left( \frac{M_{O_2}}{100} \right) \left( \frac{MM_{Co} \cdot (3/2)}{\%Co} \cdot X_{Co} + \frac{MM_{Fe} \cdot (4/3)}{\%Fe} \cdot X_{Fe} \right) \quad (3.11)$$

### 3.2.12 - Dessorção a Temperatura Programada de Hidrogênio

As análises de dessorção de hidrogênio a temperatura programada foram realizadas no mesmo equipamento utilizado para os estudos de RTP, contudo operado de forma diferente. No caso, DTP de H<sub>2</sub> o detector trabalha com polarização invertida em relação às análises de RTP e utiliza o argônio tanto no ramo de referência do detector como no ramo de análises (gás de arraste que flui sobre a amostra).

Antes de cada análises de DTP, os catalisadores foram reduzidas sob fluxo de hidrogênio de alta pureza (vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>), partindo da temperatura ambiente até 400 °C com razão de aquecimento de 2 °C/min, sendo em seguida mantida nesta temperatura por 10 horas. A adsorção de hidrogênio foi obtida deixando-se a amostra reduzida resfriar lentamente até a temperatura ambiente sob a mesma vazão de H<sub>2</sub> utilizado na redução.

Os perfis de DTP de H<sub>2</sub> dos catalisadores foram obtidos utilizando-se uma vazão de argônio de 30 mL min<sup>-1</sup>. Antes de cada medida, as amostras foram tratadas com argônio a temperatura ambiente por 1 hora, para remover o hidrogênio fisissorvido. Em seguida, a amostra foi aquecida de ambiente até 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e mantida nesta temperatura até a estabilização da linha de base indicar o fim da dessorção.

A determinação da quantidade de hidrogênio dessorvida dos catalisadores formando uma monocamada sobre os cristalitos dos metais foi obtida por método similar ao adotado por Jacobs et al. (2002). Onde o detector de condutividade térmica é calibrado injetando-se pulsos da mistura 1,5% H<sub>2</sub>/Ar através de uma válvula de injeção de volume conhecido. As áreas obtidas no perfil de DTP dos picos injetados são correlacionadas com volume da válvula para se determinar o fator de calibração  $F_c$  (volume de gás em mL/unidade de área) de acordo com a Equação (3.12).

$$F_c = \frac{\text{Volume da Válvula (mL)} \cdot \text{Percentage de H}_2 \text{ na Mistura}}{\text{Área Média do Pico} \cdot 100\%} \quad (3.12)$$

A partir do fator de calibração foi possível determinar a quantidade de hidrogênio adsorvida em uma monocamada sobre as partículas metálicas do catalisador  $Q_{H_2}$  nas unidades  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ , conforme a Equação (3.13).

$$Q_{H_2} = \frac{\text{Área do Perfil de DTP} \cdot \text{Fator de Calibração } F_c}{\text{Massa da Amostra} \cdot \text{Volume Molar da Mistura}} \quad (3.13)$$

Onde: o volume molar da mistura foi determinado assumindo que esta se comporta como um gás ideal a 100 °C (temperatura da válvula de injeção) e a pressão de 1 atm sendo igual a 24,500 mL mol<sup>-1</sup>.

Os volumes de hidrogênio adsorvidos pelos catalisadores foram utilizados para se calcular a área superficial das partículas dos metais, também, conhecida como área metálica ( $A_m$ ) de acordo com a Equação (3.14).

$$A_m = \frac{Q_{H_2} \cdot C_{eaH_2} \cdot N_{Av}}{\sigma_m} \quad (3.14)$$

Onde:

$C_{eaH_2}$  é o coeficiente estequiométrico da adsorção de hidrogênio sobre os metais Co e Fe que foi considerado igual a 2 em todos os cálculos.

$\sigma_m$  é densidade de sítios metálicos expressa em átomos por m<sup>2</sup>, sendo igual a 14,6x10<sup>18</sup> at m<sup>-2</sup> para o cobalto e 17,3x10<sup>18</sup> at m<sup>-2</sup> para o ferro, conforme dados de Bartholomew, et al. (1988).

$N_{Av}$  é o número de Avogadro sendo igual a 6,022x10<sup>23</sup> at mol<sup>-1</sup>.

Substituindo os valores das constantes na Equação (3.14) para os metais cobalto e ferro, obtemos as Equações (3.15) e (3.16), respectivamente.

$$A_{Co} = \frac{Q_{H_2} \cdot C_{eaH_2} \cdot N_{Av}}{\sigma_{Co}} = 8,25 \cdot 10^4 \cdot Q_{H_2} = 0,0825 \cdot Q_{H_2} (\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}) \quad (3.15)$$

$$A_{Fe} = \frac{Q_{H_2} \cdot C_{eaH_2} \cdot N_{Av}}{\sigma_{Fe}} = 6,96 \cdot 10^4 \cdot Q_{H_2} = 0,0696 \cdot Q_{H_2} (\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}) \quad (3.16)$$

Para os catalisadores bimetálicos utilizou-se uma fórmula para cálculo da área baseada na fração molar relativa de cada metal, assumindo que os átomos de Co e Fe na superfície das partículas são distribuídos proporcionalmente a sua fração molar no catalisador. Desse modo a área metálica dos catalisadores bimetálicos ( $A_{Co-Fe}$ ) pode ser obtida de acordo com a Equação (3.17).

$$A_{Co-Fe} = Q_{H_2} \cdot C_{eaH_2} \cdot N_{Av} \left( \frac{X_{Co}}{\sigma_{Co}} + \frac{X_{Fe}}{\sigma_{Fe}} \right) = Q_{H_2} (0,0825 \cdot X_{Co} + 0,0696 \cdot X_{Fe}) \quad (3.17)$$

A dispersão metálica de catalisadores suportados é definida, geralmente, de duas formas. A primeira sem levar em conta o grau de redução do metal, denominada de dispersão metálica percentual não-corrigida ( $\%D_{nc\_m}$ ), conforme indicada na Equação (3.18). A outra forma considera a fração de metal na amostra que foi efetivamente reduzida, denominada de percentual de redução do metal ( $\%R_m$ ). Baseado neste parâmetro é feita uma correção no número total de átomos do metal para incluir somente os que foram reduzidos, desse modo a dispersão metálica percentual corrigida ( $\%D_{c\_m}$ ) é definida de acordo com a Equação (3.19).

$$\%D_{nc\_m} = \frac{\text{Número de Átomos do Metal na Superfície}}{\text{Número Total de Átomos do Metal na Amostra}} \cdot 100\% \quad (3.18)$$

$$\%D_{c\_m} = \frac{\text{Número de Átomos do Metal na Superfície}}{\text{Número Total de Átomos do Metal na Amostra} \cdot (\%R_m/100)} \cdot 100\% \quad (3.19)$$

A dispersão metálica percentual dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 foi calculada a partir dos dados de adsorção de hidrogênio de duas formas:

- (i) Supondo que todos os metais presentes nas amostras foram reduzidos, definiu-se a dispersão metálica não corrigida para os catalisadores monometálicos de cobalto ( $\%D_{nc\_Co}$ ) de acordo com a Equação (3.20) e para os de ferro ( $\%D_{nc\_Fe}$ ), conforme a Equação (3.21).

$$\%D_{nc\_Co} = \left( \frac{MM_{Co} \cdot C_{eaH_2}}{100} \right) \cdot \frac{Q_{H_2}}{\%Co} = 1,179 \cdot \frac{Q_{H_2}}{\%Co} \quad (3.20)$$

$$\%D_{nc\_Fe} = \left( \frac{MM_{Fe} \cdot C_{eaH_2}}{100} \right) \cdot \frac{Q_{H_2}}{\%Fe} = 1,117 \cdot \frac{Q_{H_2}}{\%Fe} \quad (3.21)$$

No caso dos catalisadores bimetálicos adotou-se um procedimento baseado na hipótese de que os átomos superficiais dos cristalitos metálicos são distribuídos de acordo com sua fração molar relativa no catalisador, ou seja, a proporção de átomos de Co e de Fe na superfície é proporcional a sua concentração na amostra. Portanto a dispersão metálica percentual destes materiais ( $\%D_{nc\_Co-Fe}$ ) foi definida conforme as Equações (3.22) e (3.23).

$$\%D_{nc\_Co-Fe} = \frac{Q_{H_2} \cdot C_{eaH_2}}{100} \cdot \left( \frac{MM_{Co}}{\%Co} \cdot X_{Co} + \frac{MM_{Fe}}{\%Fe} \cdot X_{Fe} \right) \quad (3.22)$$

$$\%D_{nc\_Co-Fe} = Q_{H_2} \cdot \left( 1,179 \cdot \frac{X_{Co}}{\%Co} + 1,117 \cdot \frac{X_{Fe}}{\%Fe} \right) \quad (3.23)$$

(ii) Considerando-se que os metais presentes nos catalisadores não são completamente reduzidos durante o tratamento com hidrogênio, definiu-se a dispersão metálica percentual corrigida para os catalisadores de cobalto ( $\%D_{c\_Co}$ ), conforme a Equação 3.24 e para os de ferro ( $\%D_{c\_Fe}$ ) de acordo com a Equação (3.25).

$$\%D_{c\_Co} = \left( \frac{MM_{Co} \cdot C_{eaH_2}}{100} \right) \cdot \left( \frac{Q_{H_2}}{\%Co} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Co}} \right) = 1,179 \cdot \left( \frac{Q_{H_2}}{\%Co} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Co}} \right) \quad (3.24)$$

$$\%D_{c\_Fe} = \left( \frac{MM_{Fe} \cdot C_{eaH_2}}{100} \right) \cdot \left( \frac{Q_{H_2}}{\%Fe} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Fe}} \right) = 1,117 \cdot \left( \frac{Q_{H_2}}{\%Fe} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Fe}} \right) \quad (3.25)$$

Onde  $\%R_{Co}$  e  $\%R_{Fe}$  são os percentuais de redução do Co e do Fe nos catalisadores, respectivamente, conforme definição apresentada detalhadamente no item 3.2.11.

No caso dos catalisadores bimetálicos a dispersão metálica percentual corrigida ( $\%D_{c\_Co-Fe}$ ) pode ser calculada conforme as Equações (3.26) e (3.27).

$$\%D_{c\_Co-Fe} = \frac{Q_{H_2} \cdot C_{eaH_2}}{100} \cdot \left( \frac{MM_{Co}}{\%Co} \cdot X_{Co} + \frac{MM_{Fe}}{\%Fe} \cdot X_{Fe} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Co-Fe}} \right) \quad (3.26)$$

$$\%D_{c\_Co-Fe} = Q_{H_2} \cdot \left( 1,179 \cdot \frac{X_{Co}}{\%Co} + 1,117 \cdot \frac{X_{Fe}}{\%Fe} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Co-Fe}} \right) \quad (3.27)$$

A partir dos dados de dispersão metálica dos catalisadores suportadas nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 foi possível determinar os diâmetros médios das partículas de Co e/ou Fe assumindo que elas possuem geometria esférica. Como foram definidos dois modos diferentes de se calcular a dispersão metálica, também é possível definir duas maneiras diferentes de se obter os diâmetros médios das partículas dos metais:

Uma baseada na definição de dispersão metálica não-corrigida, onde se determina o diâmetro médio não-corrigido ( $d_{nc\_m}$ ) com base na Equação (3.28).

$$d_{nc\_m} = \left( \frac{600 \cdot MM_m \cdot \sigma_m}{N_{Av} \cdot \rho_m} \right) \cdot \left( \frac{1}{\%D_{nc\_m}} \right) \quad (3.28)$$

Onde:

$\rho_m$  é a densidade do metal, sendo igual 8,91 g cm<sup>-3</sup> para o cobalto e 7,86 g cm<sup>-3</sup> para o ferro, conforme dados de Jones et. al (1986).

$MM_m$  é a massa molar do metal sendo igual a 58,93 g mol<sup>-1</sup> para o Co e 55,85 g mol<sup>-1</sup> para o Fe.

Os demais parâmetros foram definidos na Equação (3.14).

Outro modo seria, a partir da dispersão metálica corrigida obtendo-se um diâmetro médio corrigido do metal ( $d_{c\_m}$ ) de acordo com a Equação (3.29). Alternativamente pode se aplicar uma correção baseada no percentual de redução do metal ( $\%R_m$ ) diretamente na Equação (3.28), conforme pode ser visto na Equação (3.30).

$$d_{c\_m} = \left( \frac{600 \cdot MM_m \cdot \sigma_m}{N_{Av} \cdot \rho_m} \right) \cdot \left( \frac{1}{\%D_{c\_m}} \right) \quad (3.29)$$

$$d_{c\_m} = \left( \frac{600 \cdot MM_m \cdot \sigma_m}{N_{Av} \cdot \rho_m} \right) \cdot \left( \frac{1}{\%D_{nc\_m}} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_m} \right) = d_{nc\_m} \cdot \left( \frac{100}{\%R_m} \right) \quad (3.30)$$

Substituindo-se os valores dos parâmetros na Equação (3.28) para os catalisadores monometálicos de cobalto e de ferro se obtêm as Equações (3.31) e (3.32), respectivamente. Estas equações permitem se determinar o diâmetro não-corrigido em função da dispersão metálica do catalisador.

$$d_{nc\_Co} = 96,2 \cdot 10^{-9} \cdot \left( \frac{1}{\%D_{nc\_Co}} \right) = \frac{96,2}{\%D_{nc\_Co}} \quad (nm) \quad (3.31)$$

$$d_{nc\_Fe} = 122,5 \cdot 10^{-9} \cdot \left( \frac{1}{\%D_{nc\_Fe}} \right) = \frac{122,5}{\%D_{nc\_Fe}} \quad (nm) \quad (3.32)$$

Para os catalisadores bimetálicos aplica-se uma formula baseada na fração molar relativa dos metais, conforme indicado na Equação (3.33).

$$d_{nc\_Co-Fe} = \left( \frac{1}{\%D_{nc\_Co-Fe}} \right) \cdot (96,2 \cdot X_{Co} + 122,5 \cdot X_{Fe}) \quad (nm) \quad (3.33)$$

As equações do diâmetro corrigido dos catalisadores monometálicos são obtidas substituindo-se os valores de  $d_{nc\_m}$  expressos pelas Equações (3.31) e (3.32) na Equação (3.30). Aplicando este procedimento obtemos as Equações (3.34) e (3.35) para os catalisadores de cobalto e ferro, respectivamente.

$$d_{c\_Co} = d_{nc\_Co} \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Co}} \right) = \left( \frac{96,2}{\%D_{nc\_Co}} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Co}} \right) \quad (nm) \quad (3.34)$$

$$d_{c\_Fe} = d_{nc\_Fe} \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Fe}} \right) = \left( \frac{122,5}{\%D_{nc\_Fe}} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Fe}} \right) \quad (nm) \quad (3.35)$$

Aplicando-se um fator de correção baseado no percentual de redução da amostra, podemos transformar a equação do diâmetro não-corrigido dos catalisadores bimetálicos (Equação 3.33), de modo a se obter uma relação que permite se calcular o diâmetro médio corrigido das partículas dos metais ( $d_{c\_Co-Fe}$ ) nestes catalisadores, conforme indicado na Equação (3.36).

$$d_{c\_Co-Fe} = \left( \frac{1}{\%D_{nc\_Co-Fe}} \right) \cdot \left( \frac{100}{\%R_{Co-Fe}} \right) \cdot (96,2 \cdot X_{Co} + 122,5 \cdot X_{Fe}) \quad (nm) \quad (3.36)$$

### 3.2.13 - Determinação do Diâmetro das Partículas por DRX

Partindo-se do princípio que a largura das linhas de difração de raios X de uma substância está relacionada com a espessura das partículas na direção perpendicular ao plano difratante do material. Podemos empregar a largura dos picos de difração para estimar a ordem de grandeza do diâmetro médio dos cristalitos deste material. Este método, é aplicável somente as substâncias bem cristalizadas que possuem cristalitos com dimensões entre 3 e 50 nanômetros (Anderson & Pratt, 1985).

O método se baseia na equação de Scherrer, que relaciona a espessura de uma partícula com a largura do pico de difração de acordo com a Equação (3.37).

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.37)$$

Onde:

$d_{hkl}$  é dimensão do cristal perpendicular ao plano  $hkl$  de difração;

$\beta_{1/2}$  a largura a meia altura corrigida da linha de difração, expressa em radianos;

$\cos(\theta_{hkl})$  representa o cosseno da metade do ângulo do pico de difração;

$K$  é constante de Scherrer, que é relacionada à forma dos cristalitos e ao modo como  $\beta$  e  $d_{hkl}$  são definidos. Para partículas esféricas e  $\beta_{1/2}$  (largura medida a meia altura) o valor de  $K$  é igual a 0,89 (Lemaitre, et al., 1984);

$\lambda$  o comprimento de onda da radiação empregada, sendo igual a 0,15418 nm para a radiação de  $CuK\alpha$  (Anderson & Pratt, 1985).

As análises de difração de raios X para determinação do diâmetro das partículas de metais suportadas nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 28 a 38 graus, com uma velocidade de goniômetro muito baixa ( $0,2^\circ\text{min}^{-1}$ ) e um passo de 0,01 grau.

A correção do alargamento natural causado pelo equipamento foi obtida a partir do difratogramas de raios X de uma amostra de NaCl formada por grandes cristais, obtido nas mesmas condições dos catalisadores, utilizando-se a largura de um pico de difração próximo a 32 graus.

Em todas as análises de difração de raios X foram utilizados catalisadores contendo os metais na forma de óxido, portanto os valores dos diâmetros médios das partículas obtidos por estes experimentos correspondem aos cristalitos do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e do óxido de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os diâmetros destas partículas devem ser convertidos em diâmetro dos cristalitos dos metais utilizando-se modelos para prever a redução no volume das partículas de óxidos após a redução.

Um dos métodos mais simples de fazer esta conversão é baseado na relação entre os volumes molares dos óxidos e dos metais assumindo que as partículas de ambos são esféricas. Os volumes molares podem ser calculados a partir das densidades e das massas molares das substâncias. Enquanto que a razão entre o diâmetro de uma partícula de óxido e a do metal, pode ser calculado partindo-se da estequiometria da equação química de redução, conforme indicado nas Equações (3.38) e (3.39), utilizando-se os modelos propostos nas Equações (3.40) e (3.42), para o cobalto e o ferro, respectivamente. É importante lembrar que estas equações somente serão válidas se durante o processo de redução dos catalisadores, a migração de átomos de metais de uma partícula para outra (através de um processo similar a sinterização metálica) for praticamente desprezível. Uma vez que este fenômeno causa variações nas dimensões das partículas difíceis de serem previstos.





$$d_{Co} = \sqrt[3]{\left( \frac{3MM_{Co}}{MM_{Co_3O_4}} \cdot \frac{\rho_{Co_3O_4}}{\rho_{Co}} \right)} \cdot d_{Co_3O_4} \quad (3.40)$$

Onde:

$MM_{Co}$  é a massa molar do cobalto (58,93 g mol<sup>-1</sup>)

$MM_{Co_3O_4}$  é a massa molar do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (240,78 g mol<sup>-1</sup>)

$\rho_{Co}$  é a densidade do Co metálico (8,91 g cm<sup>-3</sup>)

$\rho_{Co_3O_4}$  é a densidade do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (5,2 g cm<sup>-3</sup>)

Substituindo os valores dos parâmetros na Equação (3.40), obtém-se uma relação entre simples entre o diâmetro de uma partícula esférica de cobalto metálico ( $d_{Co}$ ) e o óxido de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $d_{Co_3O_4}$ ), conforme indicado na Equação (3.41).

$$d_{Co} = 0,75 \cdot d_{Co_3O_4} \quad (3.41)$$

No caso das partículas de ferro o modelo pode ser representado pela Equação (3.42).

$$d_{Fe} = \sqrt[3]{\left( \frac{2MM_{Fe}}{MM_{Fe_2O_3}} \cdot \frac{\rho_{Fe_2O_3}}{\rho_{Fe}} \right)} \cdot d_{Fe_2O_3} \quad (3.42)$$

Onde:

$MM_{Fe}$  é a massa molar do cobalto (55,85 g mol<sup>-1</sup>)

$MM_{Fe_2O_3}$  é a massa molar do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (159,69 g mol<sup>-1</sup>)

$\rho_{Fe}$  é a densidade do Fe metálico (7,86 g cm<sup>-3</sup>)

$\rho_{Fe_2O_3}$  é a densidade do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,3 g cm<sup>-3</sup>)

Substituindo-se os valores dos parâmetros na Equação (3.42), obtém-se uma relação direta entre o diâmetro de uma partícula esférica de ferro metálico ( $d_{Fe}$ ) e o diâmetro da partícula do óxido de ferro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{Fe_2O_3}$ ), conforme a Equação (3.43).

$$d_{Fe} = 0,78 \cdot d_{Fe_2O_3} \quad (3.43)$$

### 3.3 - Testes Catalíticos

#### 3.3.1 - Calibração dos Equipamentos

Antes das análises dos produtos efluentes do reator, o cromatógrafo foi calibrado pela injeção de diversos padrões cromatográficos. Para se determinar o tempo de retenção dos hidrocarbonetos de  $C_1$  a  $C_6$  foi injetado um padrão de gás natural contendo metano, etano, n-butano, n-pentano, n-hexano, além de diversos isômeros ramificados destes hidrocarbonetos. Enquanto que para os hidrocarbonetos de n- $C_7$  a n- $C_{14}$  foi injetado um padrão líquido preparado no laboratório pela misturas dos reagentes puros. No caso dos aromáticos foi preparado um padrão líquido formado por benzeno, tolueno, meta, orto e para xilenos, etilbenzeno, n-propilbenzeno e cumeno. A concentração de CO no gás de síntese foi determinada no início de cada corrida, desviando-se o fluxo na entrada do reator diretamente para a válvula automática de injeção do cromatógrafo.

Para se determinar a conversão da reação de hidrogenação do monóxido de carbono, foram injetadas com uma seringa amostras líquidas de água de modo a se determinar com precisão a concentração de  $H_2O$  formada pela reação. Assumindo que cada molécula de CO hidrogenada produz uma molécula de água é possível correlacionar a quantidade de água produzida com a conversão da reação.

A coluna cromatográfica utilizada para a identificação dos produtos formados pela reação não consegue separar o metano produzido do monóxido de carbono não convertido. Para se quantificar o metano neste sistema, foi assumido que a condutividade térmica do  $CH_4$  é muito próxima a do CO, de modo que o pico cromatográfico formado pelo  $CH_4 + CO$  pode ser tratado como se fosse formado de moléculas idênticas, gerando uma concentração denotada como  $C_{CO+CH_4}$ . Isto permite se determinar a concentração de metano  $C_{CH_4}$ , conhecendo-se a conversão de CO na reação  $x_{CO}$  e a concentração de monóxido de carbono na entrada do reator  $C_{iCO}$ , através da Equação (3.44).

$$C_{CH_4} = C_{CO+CH_4} - C_{iCO} \cdot (1 - x_{CO}) \quad (3.44)$$

### 3.3.2 - Reação de Hidrogenação do CO

As reações de hidrogenação do Co para a produção de hidrocarbonetos (síntese de Fischer-Tropsch) foram realizadas no aparato experimental mostrado esquematicamente na Figura 3.6. Este sistema é formado por um reator em U de vidro borossilicato contendo em um leito fixo a amostra do catalisador a ser analisada. O sistema é operado com fluxo de contínuo na temperatura de 240 °C a pressão de 1 atm. Em cada corrida utilizou-se cerca de 500 mg de catalisador o qual foi reduzido “in situ” através do seguinte procedimento: aquecimento da temperatura ambiente até 400 °C a uma taxa de 2 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de hidrogênio na vazão de 55 mL min<sup>-1</sup>, em seguida amostra permaneceu nestas condições por 10 horas.

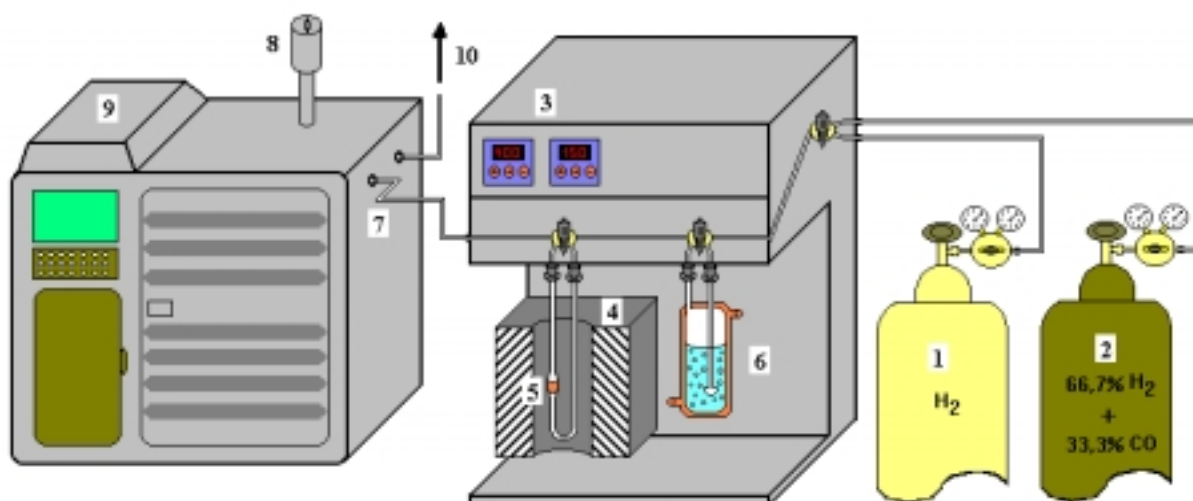


Figura 3.6 – Representação esquemática do sistema de reação utilizado para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados. Onde: 1, 2 – Cilindros de gases, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator em U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás, 10 - Saída de gases para exaustão.

O gás de síntese utilizado para as reações de hidrogenação de CO, foi uma mistura padrão primário da White Martins com uma razão molar  $H_2/CO$  igual a 2. O fluxo de gás de síntese foi colocado em contato com o catalisador reduzido elevando-se lentamente a vazão da mistura, para se evitar superaquecimento do leito catalítico devido a exotermicidade da reação. A vazão final da mistura foi ajustada para se atingir uma velocidade espacial de CO igual  $520 \text{ mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (medida nas condições de temperatura e pressão ambiente).

A saída do reator está conectada através de uma linha de aço inox aquecida a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  com um cromatógrafo a gás da Varian modelo CP 3800 equipado com uma válvula automática de injeção de amostras gasosas. O cromatógrafo está equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e utiliza uma coluna do tipo CP-SIL, com diâmetro de 0,53 mm (*megabore*) e comprimento de 60 metros, para identificação dos hidrocarbonetos produzidos.

O sistema automático de injeção de amostra foi pré-programado para realizar análises dos produtos da reação em intervalos de 1 hora. Nas primeiras corridas de ajuste, a reação para as amostra ((9CoHZ12, 4,5Co4,5FeHZ12 e 9FeHZ5) foi acompanhada por cerca de 24 horas para se determinar o ponto onde o sistema atinge o estado estacionário.

Os dados de distribuição dos hidrocarbonetos formados em função do número de carbono nas moléculas foram utilizados para se determinar a probabilidade de crescimento da cadeia dos catalisadores sintetizados neste trabalho.

---

---

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

---

---

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 - Caracterização dos Catalisadores

#### 4.1.1 - Determinação da Composição Química

##### 4.1.1.1 - Composição dos Suportes

As composições químicas das amostras de HZSM-12 e HZSM-5 estão indicadas na Tabela 4.1. Estes dados evidenciam que a razão Si/Al da zeólita HZSM-12 é menor que a do gel de síntese. Este comportamento também foi observado por Gopal et al. (2001) para ZSM-12 sintetizada utilizando-se o hidróxido de tetraetilamônio como direcionador orgânico. Sendo este fenômeno atribuído a diminuição da eficiência de cristalização.

No caso da HZSM-5, a razão Si/Al é muito próxima a do gel de síntese indicando que praticamente todo o alumínio do gel foi incorporado ao sólido durante o processo de cristalização.

Tabela 4.1 – Composições químicas das amostras de HZSM-12 e HZSM-5.

Suporte	Composição na Forma de Óxido (%)			Razão Molar Si/Al	Composição da Cella Unitária
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		
HZSM-12	0,15	2,48	97,32	33,3	H <sub>1,4</sub> Na <sub>0,2</sub> [Al <sub>1,6</sub> Si <sub>54,4</sub> O <sub>112</sub> ]
HZSM-5	0,24	3,46	96,25	23,7	H <sub>3,5</sub> Na <sub>0,4</sub> [Al <sub>3,9</sub> Si <sub>92,1</sub> O <sub>192</sub> ]

##### 4.1.1.2 - Concentração de Metais

Os espectros de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva dos catalisadores de ferro e cobalto, na forma de óxidos suportados na zeólita HZSM-12 são mostrados nas Figuras de 4.1 a 4.5. A partir destas análises foram determinadas as concentrações de Co e Fe, conforme indicada na Tabela 4.1.

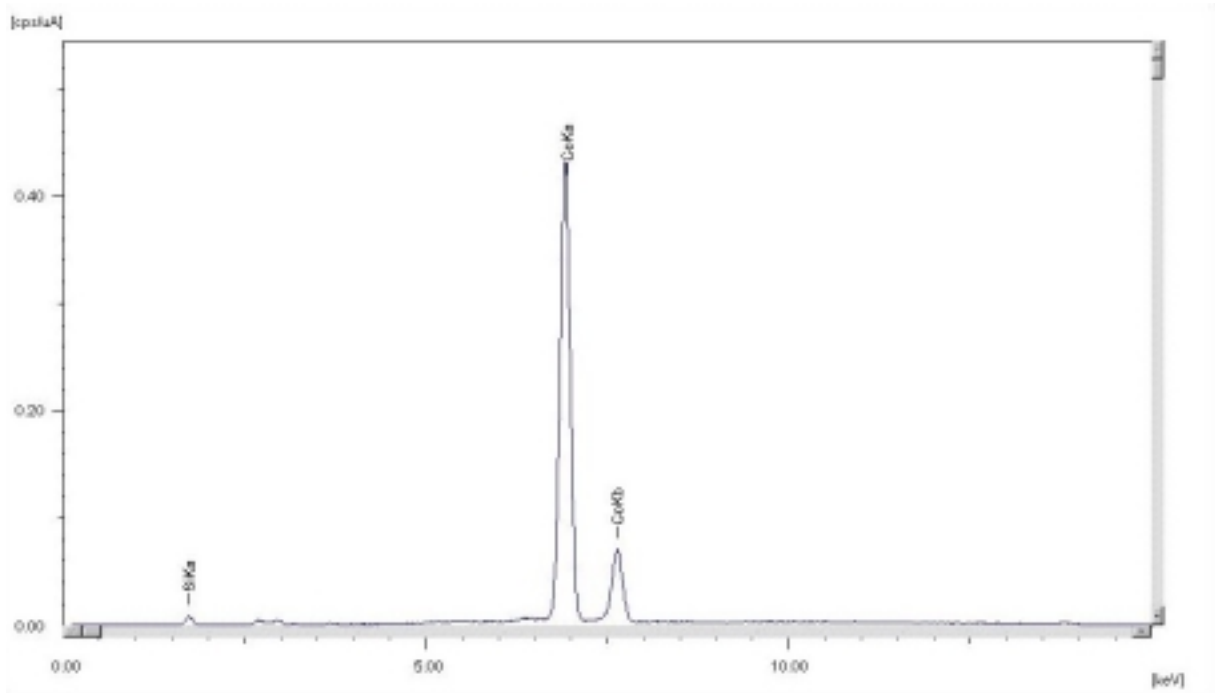


Figura 4.1 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 9CoHZ12.

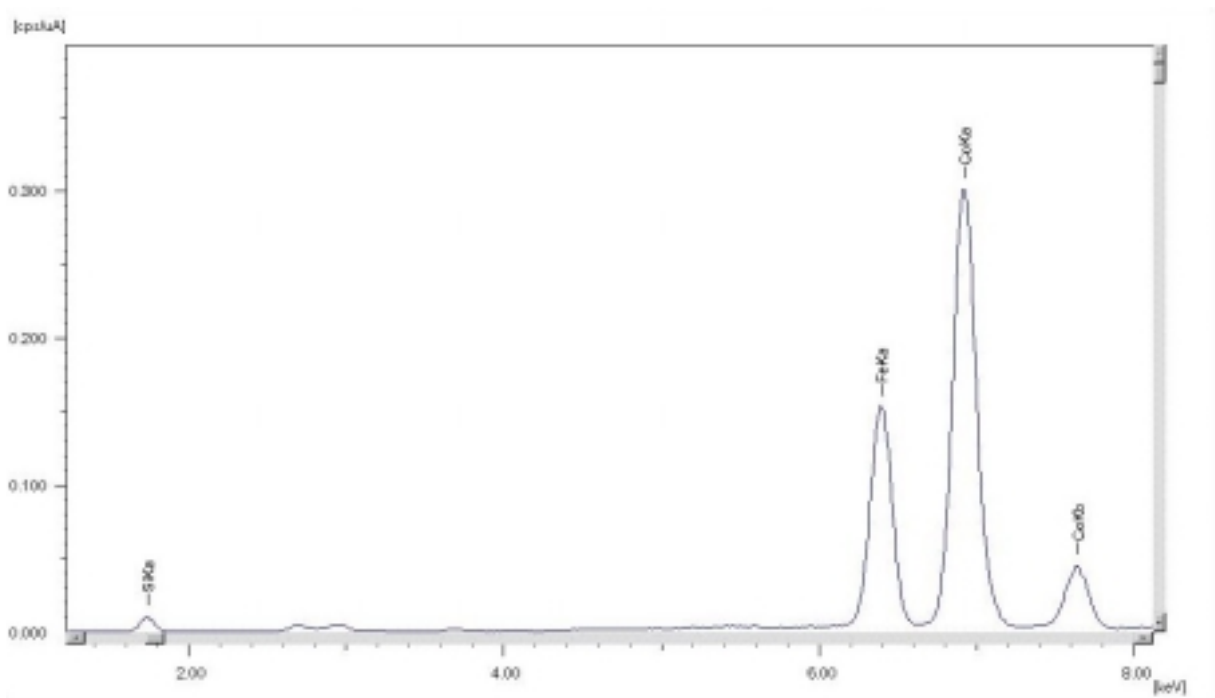


Figura 4.2 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 6Co3FeHZ12.

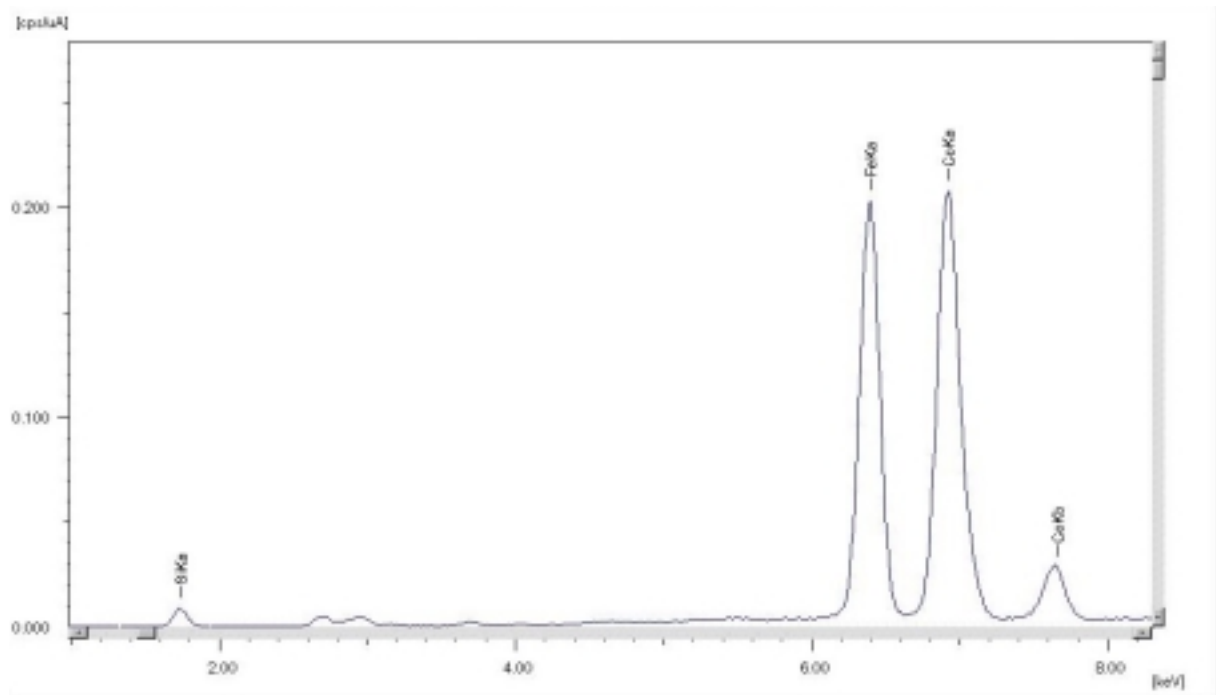


Figura 4.3 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 4,5Co4,5FeHZ12.

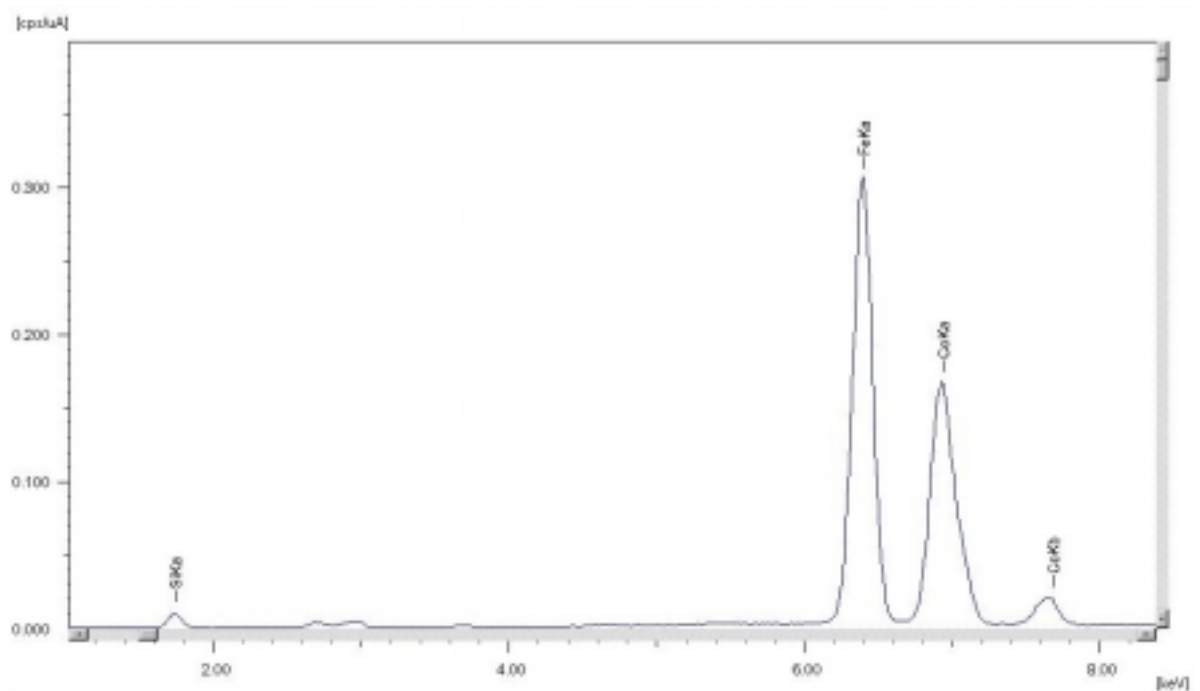


Figura 4.4 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 3Co6FeHZ12.



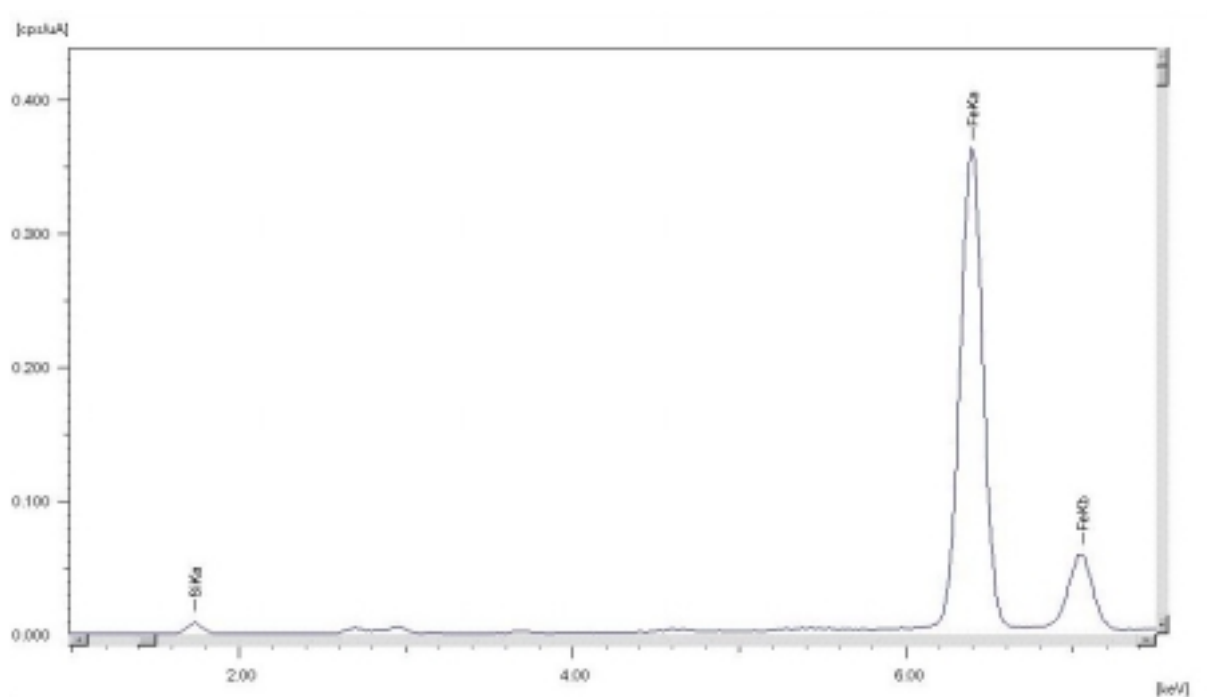


Figura 4.5 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 9FeHZ12.

As concentrações de Co e Fe obtidas dos dados de FRX estão muito próximas dos valores teóricos (Tabela 4.2), indicando que o processo de impregnação foi realizado com precisão e que este método de determinar composição é efetivo para quantificar estes metais em catalisadores suportados.

Tabela 4.2 – Concentração de Co e Fe nos catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 determinadas por fluorescência de raios X por energia dispersiva.

Amostra	Composição Teórica (%)		Composição Medida (%)	
	Co	Fe	Co	Fe
9CoHZ12	9	0	9,0	0
6Co3FeHZ12	6	3	5,8	3,1
4,5Co4,5FeHZ12	4,5	4,5	4,5	4,5
3Co6FeHZ12	3	6	3,2	6,1
9FeHZ12	0	9	0	9,0

Os espectros de fluorescência de raios X catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 são mostrados nas Figuras de 4.6 a 4.10. A partir destas análises foram determinadas as concentrações de Co e Fe, conforme indicado na Tabela 4.3.

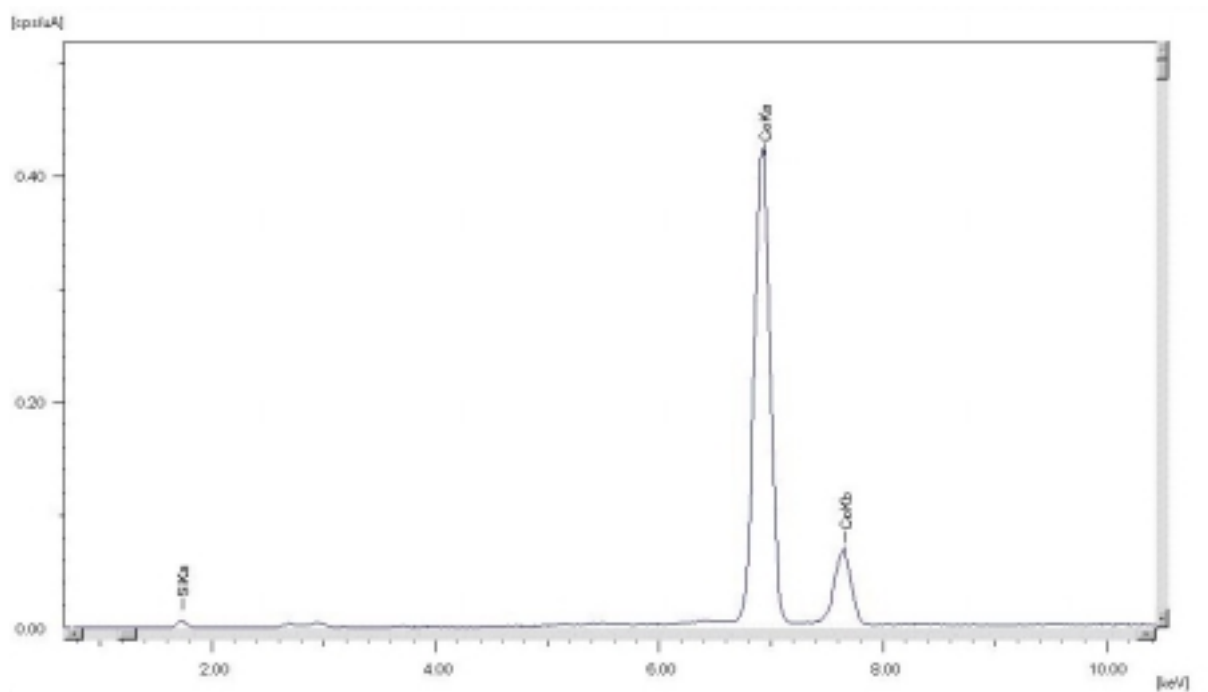


Figura 4.6 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 9CoHZ5.

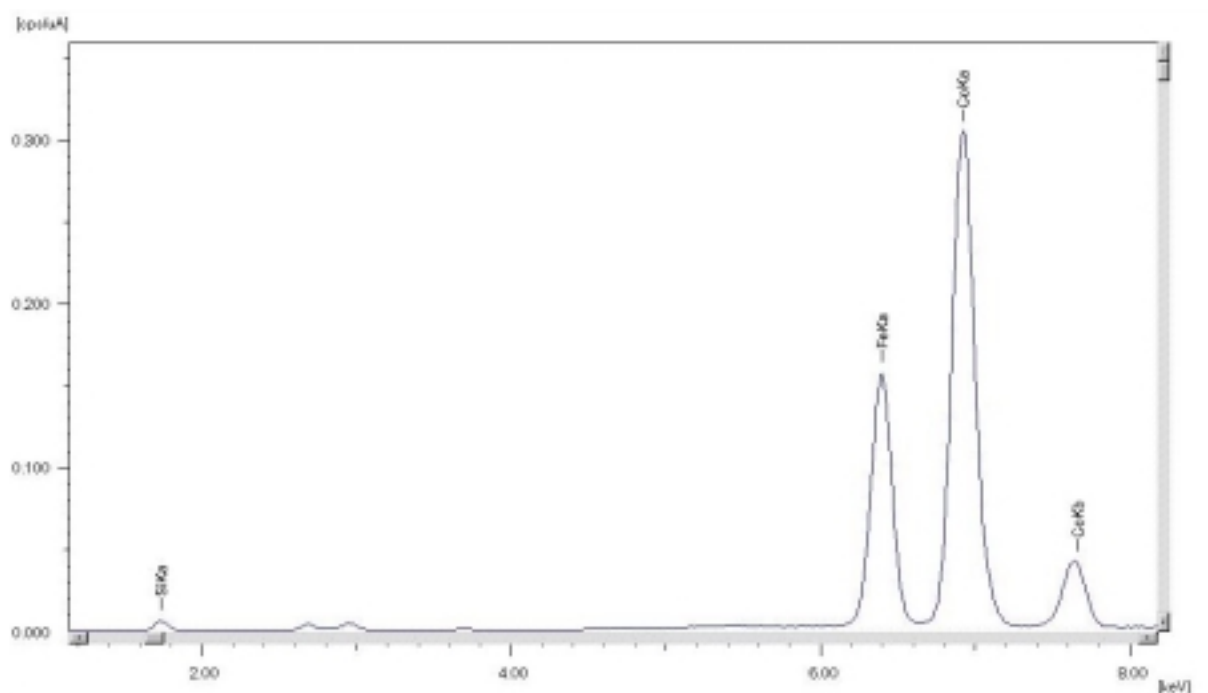


Figura 4.7 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 6Co3FeHZ5.

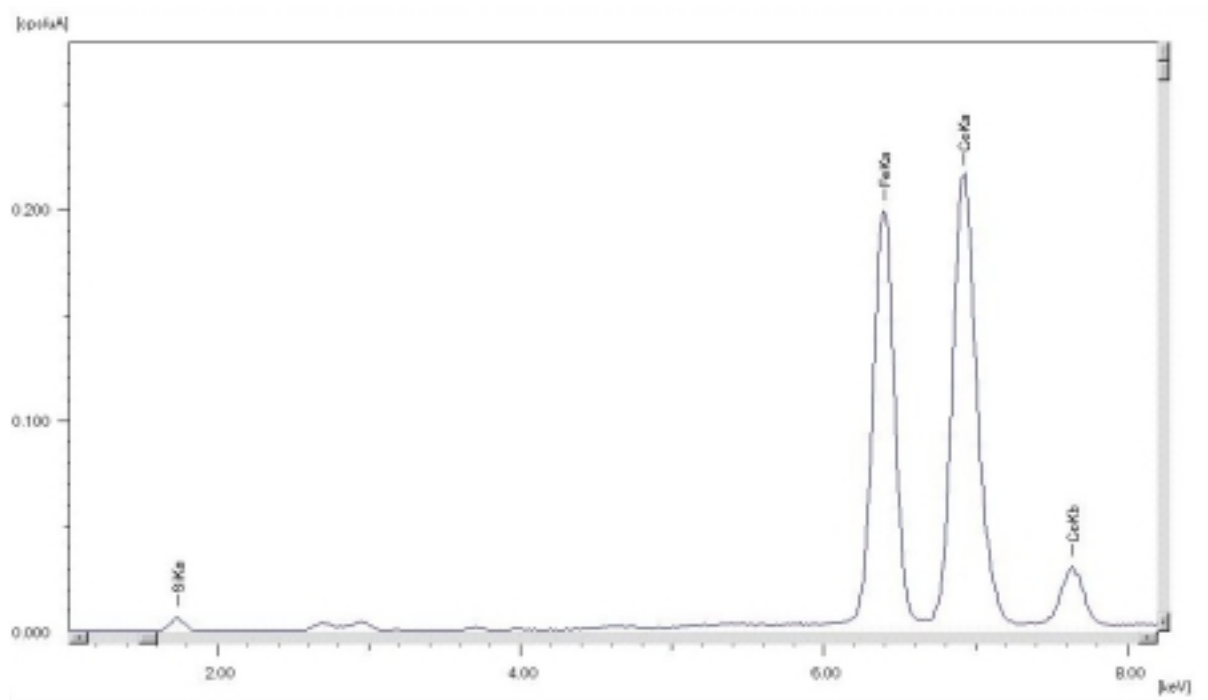


Figura 4.8 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 4,5Co4,5FeHZ5.

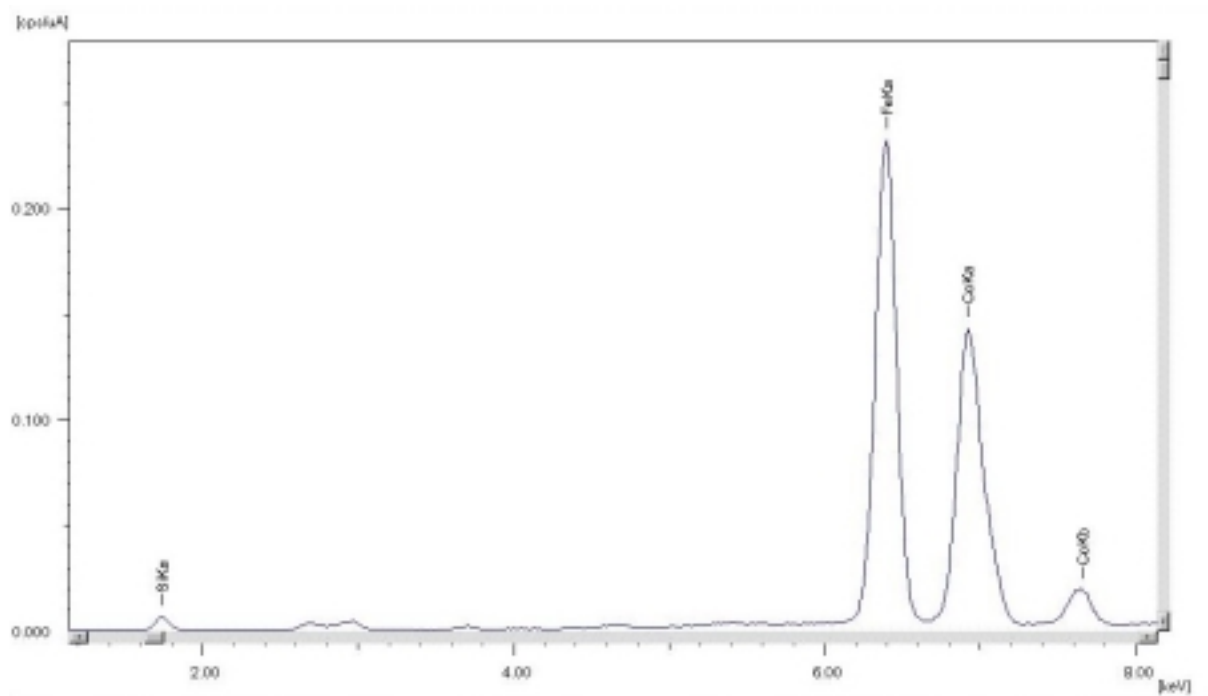


Figura 4.9 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 3Co6FeHZ5.

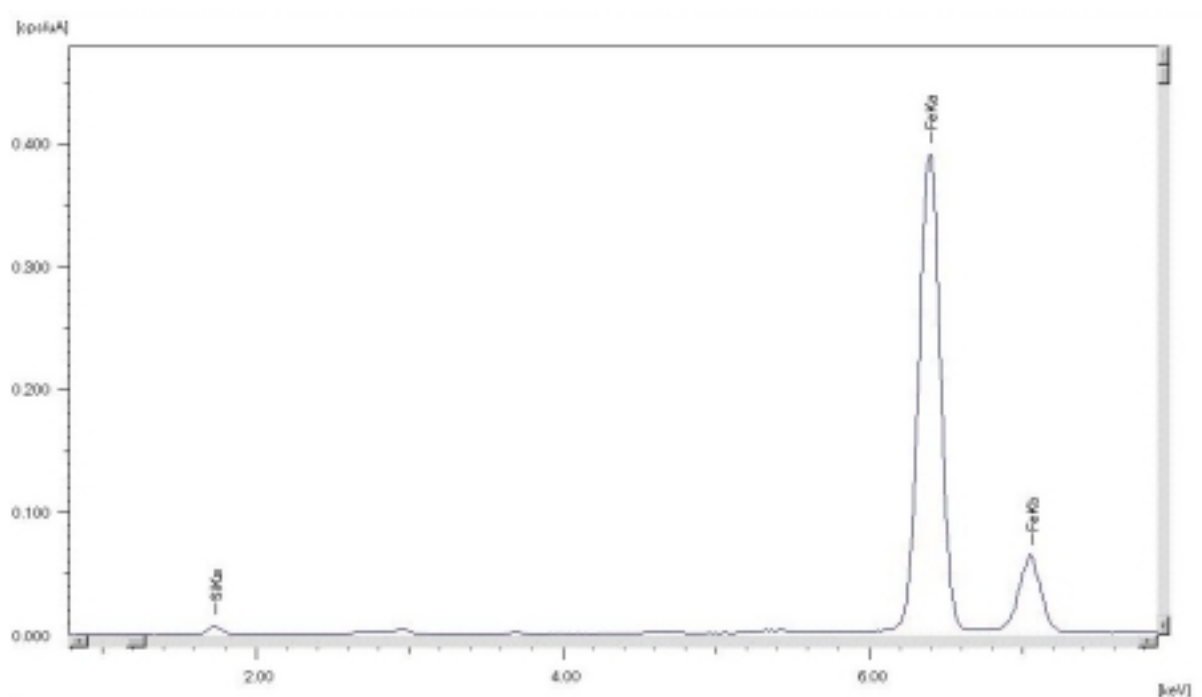


Figura 4.10 – Espectro de FRX por energia dispersiva da amostra 9FeHZ5.

Os resultados de composição química para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 se comportaram de modo semelhante aos relatados para a zeólita HZSM-12, com desvios relativos das concentrações teóricas de metais abaixo de 0,3% (concentração de Fe da amostra 4,5Co4,5FeHZ5).

Tabela 4.3 – Concentração de Co e Fe nos catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva.

Amostra	Composição Teórica (%)		Composição Medida (%)	
	Co	Fe	Co	Fe
9CoHZ5	9	0	9,0	0
6Co3FeHZ5	6	3	6,0	3,2
4,5Co4,5FeHZ5	4,5	4,5	4,4	4,8
3Co6FeHZ5	3	6	2,9	5,9
9FeHZ5	0	9	0	9,0

### 4.1.2 - Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 recém-cristalizadas (ver Figuras 4.11 e 4.12) foram similares aos publicados na literatura (Treacy et al., 1996; Robson, 2001). Estes dados indicaram que os métodos de síntese empregados neste trabalho foram efetivos para a produção das duas zeólitas na forma pura.

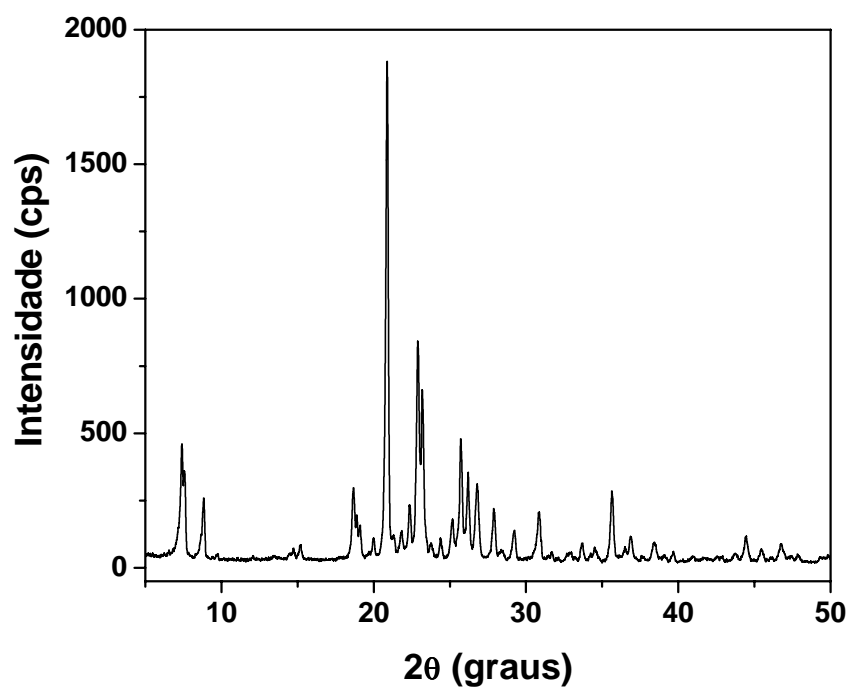


Figura 4.11 – Análise de DRX da zeólita ZSM-12 na forma não calcinada.

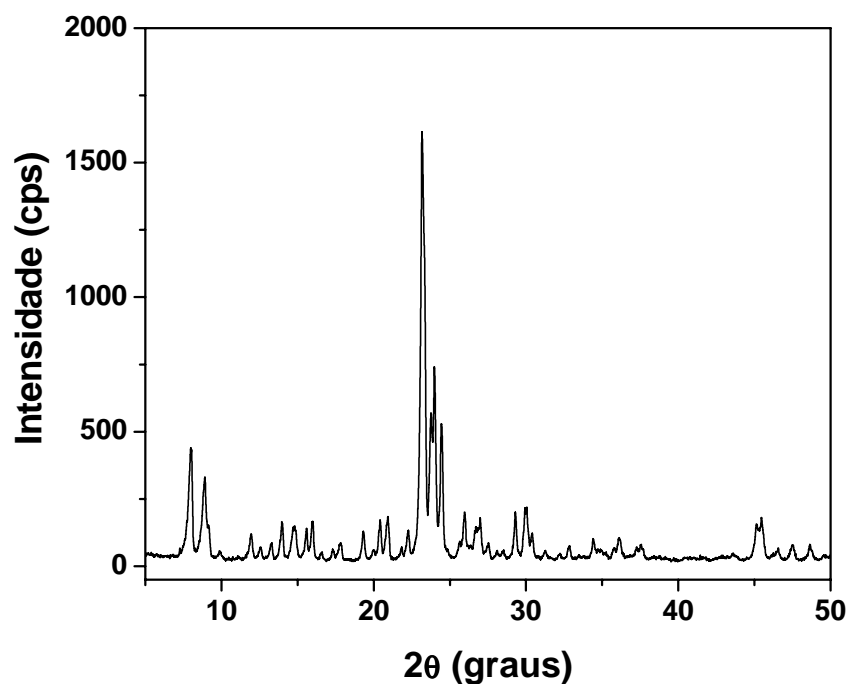


Figura 4.12 – Análise de DRX da zeólita ZSM-5 na forma não calcinada.

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os difratogramas de raios X das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5. Estas amostras foram submetidas a vários tratamentos (calcinação para remoção do direcionador orgânico, troca iônica seguida de uma nova calcinação), contudo elas ainda mantêm as suas estruturas cristalinas características, indicando que são materiais muito resistentes. As análises de DRX dos suportes foram exibidas na faixa de 3-80 graus para mostrar que nesta região de maior ângulo não há picos de fases contaminantes e também para servir de referencia para as amostras contendo os óxidos dos metais Co e Fe.

Os difratogramas de raios X dos óxidos de cobalto e de ferro, na faixa de 10-80 graus, são mostrados nas figuras 4.15 e 4.16. Estas análises foram utilizadas para identificar os óxidos formados após a calcinação das amostras das zeólitas impregnadas com nitratos de cobalto e/ou ferro.

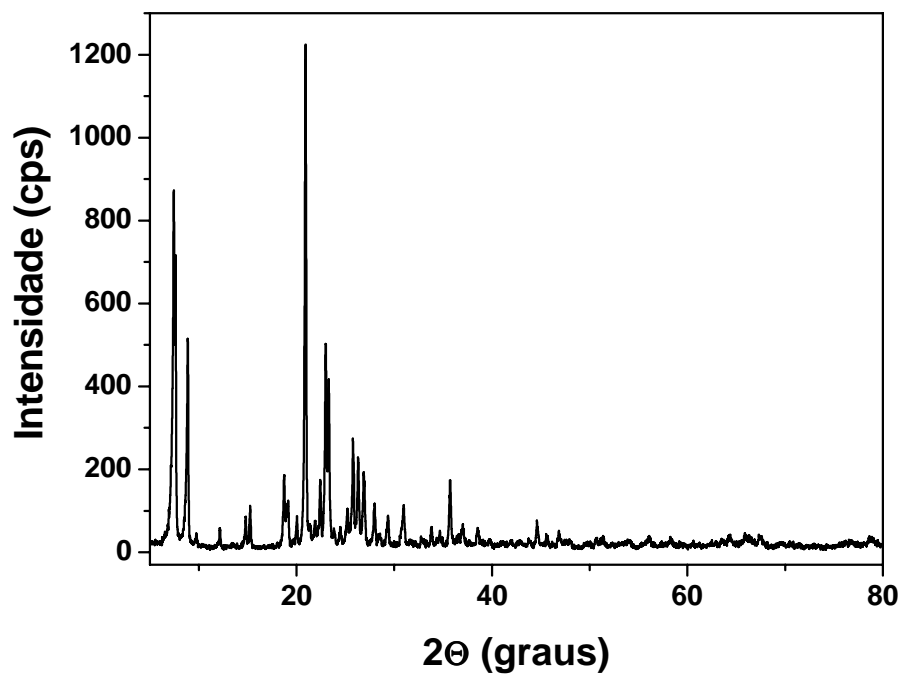


Figura 4.13 – Análise de DRX do suporte HZSM-12.

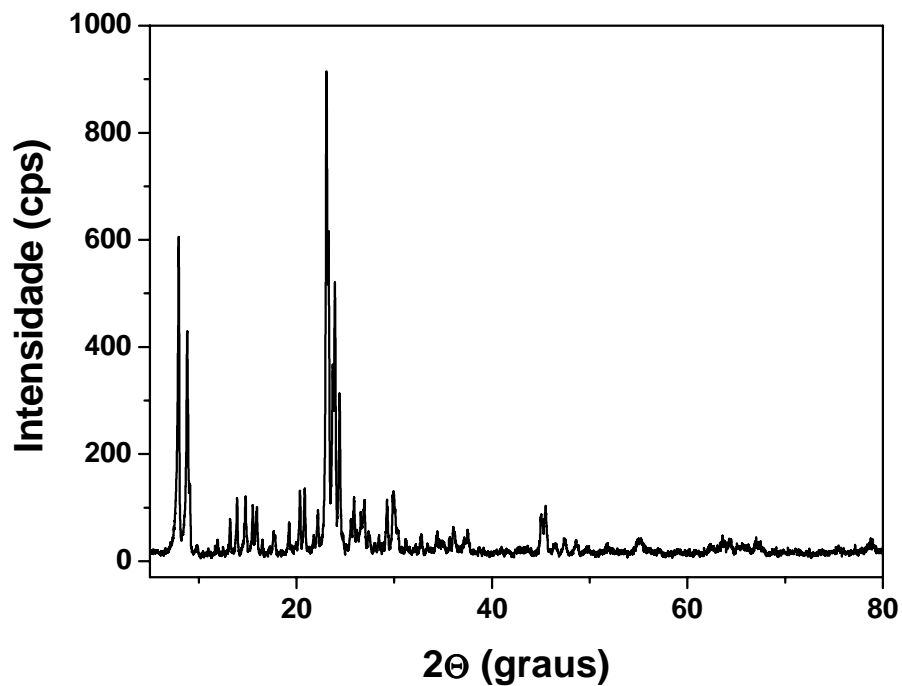


Figura 4.14 – Análise de DRX do suporte HZSM-5.

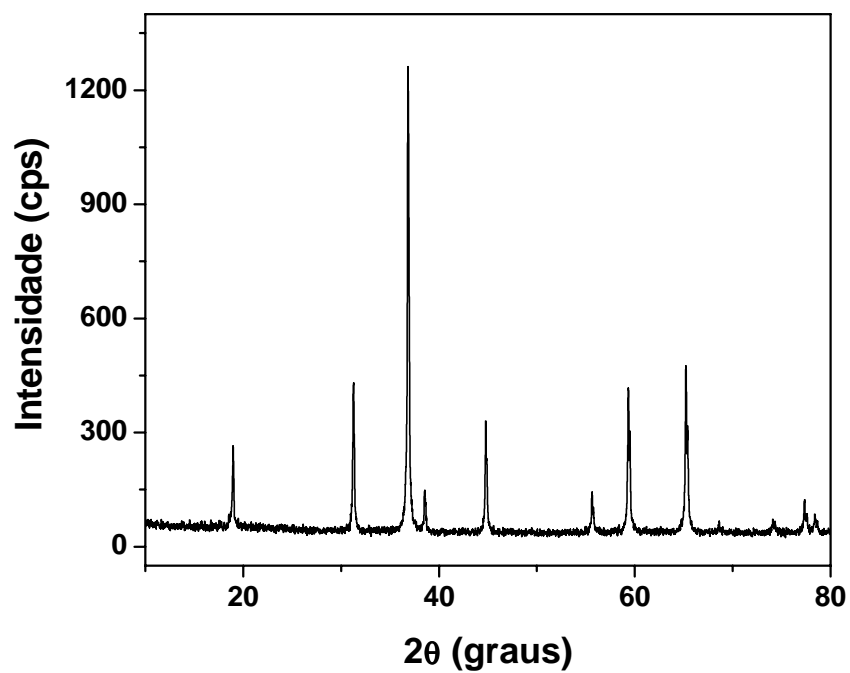


Figura 4.15 – Análise de DRX do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

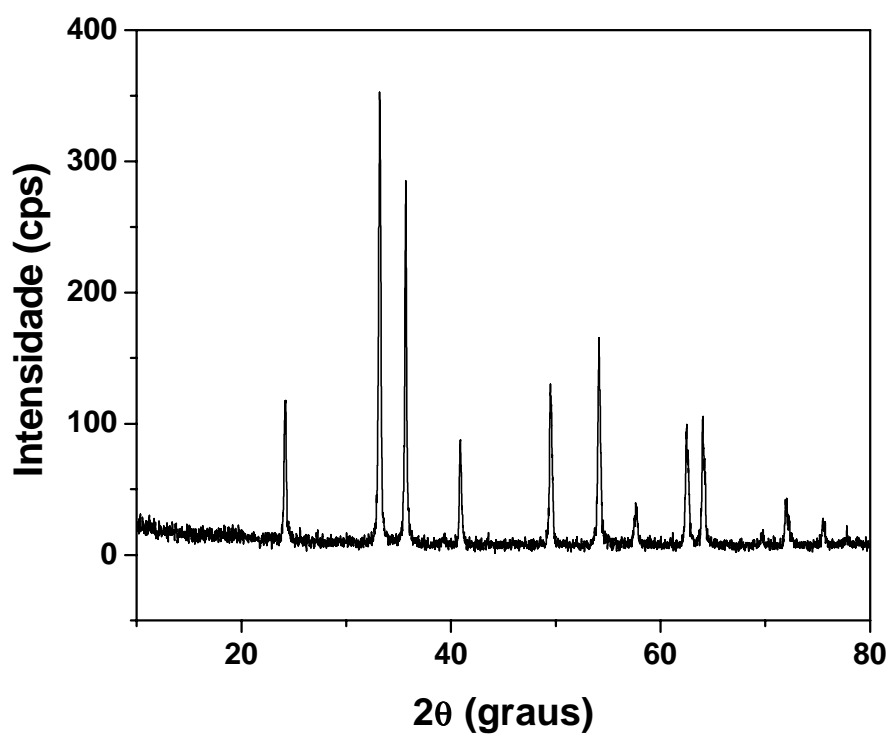


Figura 4.16 – Análise de DRX do óxido de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



As análises de difração de raios X dos catalisadores de ferro cobalto suportados nas zeólitas são mostrados nas Figuras 4.17 a 4.21 para a HZSM-12 e nas Figuras 4.22 a 4.26 para a HZSM-5. Em ambos os sistemas, após a calcinação das amostras impregnadas com os sais precursores, foram observados picos adicionais pertencentes aos óxidos de Co e Fe. Para os catalisadores contendo apenas cobalto, independentemente do suporte, foi identificado o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como único tipo de óxido de cobalto formado. De modo similar, o único óxido de ferro identificado nos materiais contendo apenas ferro foi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

No caso dos catalisadores bimetálicos foram identificados, também apenas o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como as únicas formas de óxidos de cobalto e ferro presentes sobre os suportes. Apesar destes metais terem sido depositados simultaneamente, a partir de uma solução contendo os dois elementos misturados. Aparentemente, durante a calcinação em atmosfera oxidante, há uma segregação dos metais sobre a superfície das zeólitas formando seus respectivos óxidos individuais nas formas mais estáveis ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), pois não foi observada a presença de linhas de difração pertencente a óxidos mistos de cobalto e ferro.

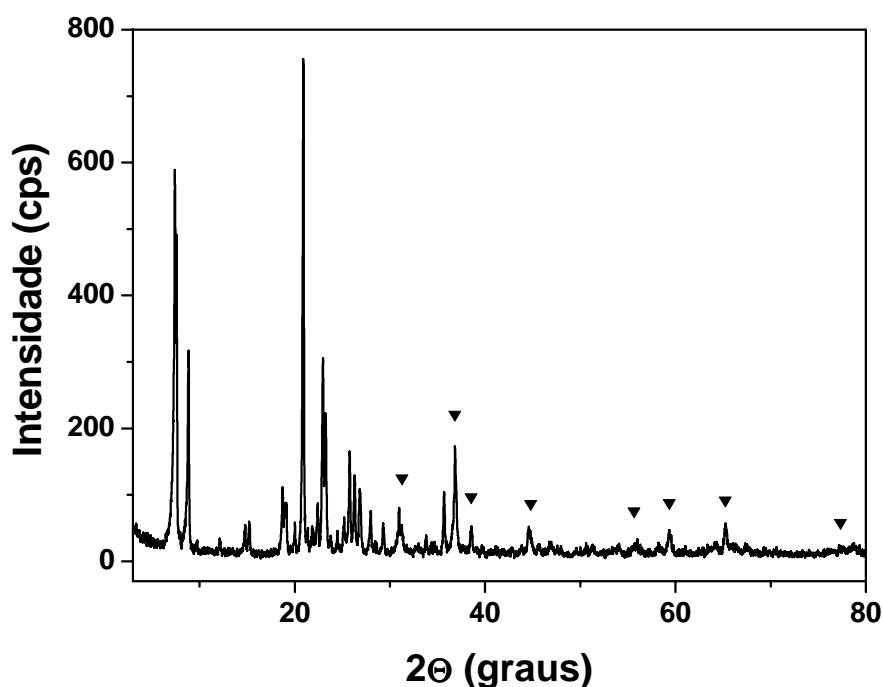


Figura 4.17 – Análise de DRX da amostra 9CoHZ12, onde o símbolo (▼) indica os picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

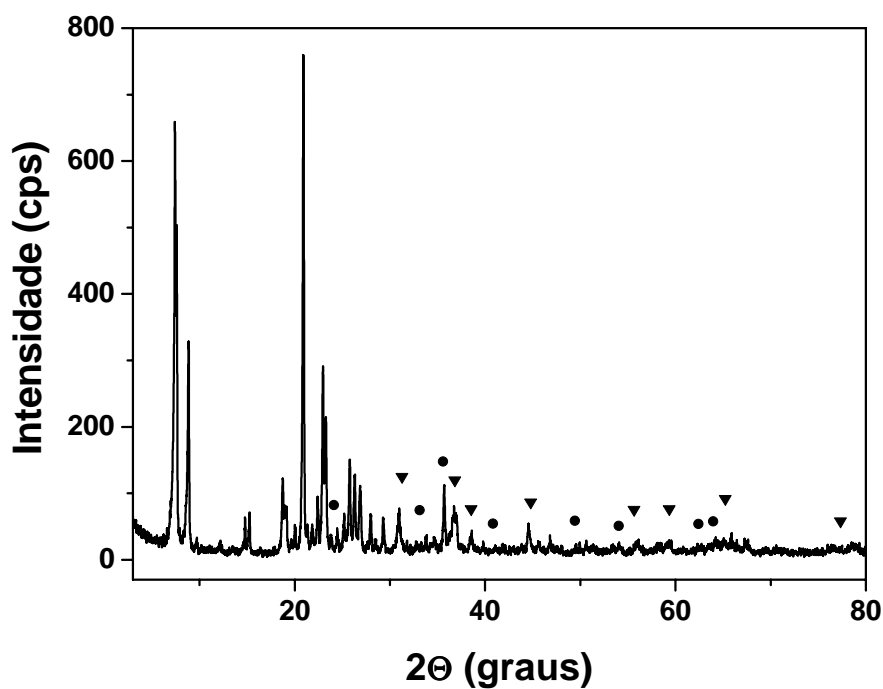


Figura 4.18 – Análise de DRX da amostra 6Co3FeHZ12, onde o símbolo (▼) indica os picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) os do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

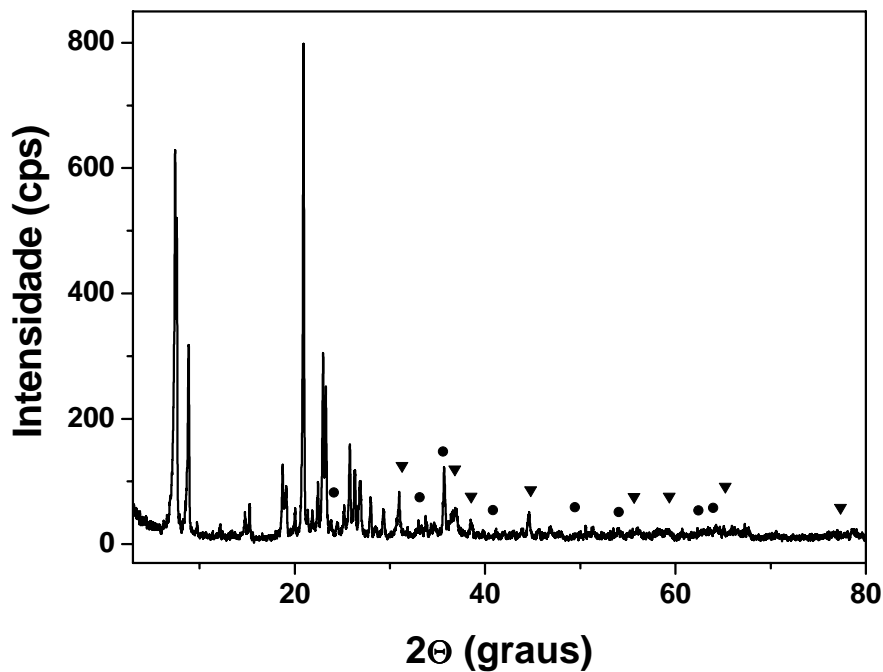


Figura 4.19 – Análise de DRX da amostra 4,5Co4,5FeHZ12, onde o símbolo (▼) indica os picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) os do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

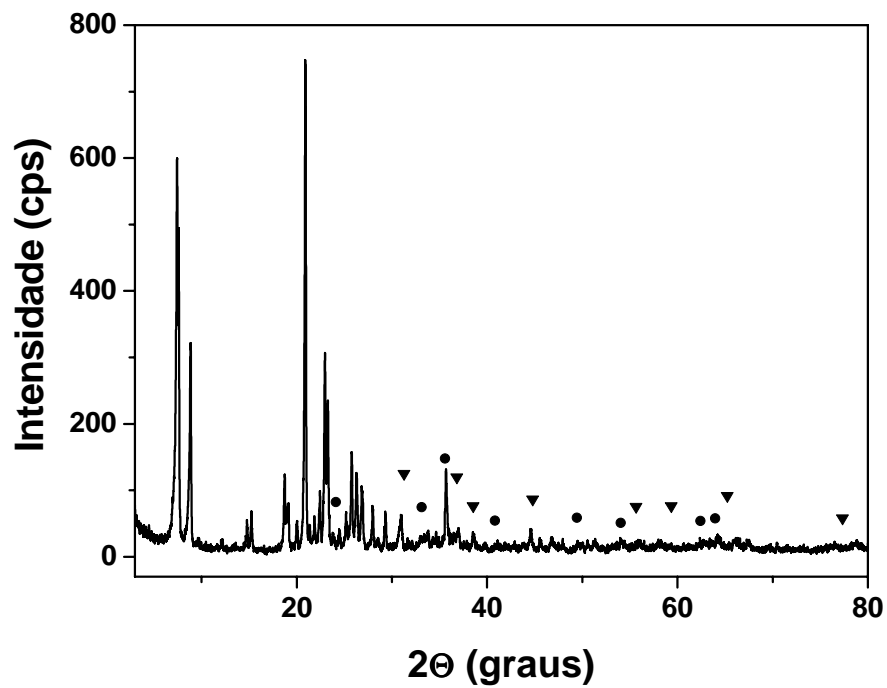


Figura 4.20 – Análise de DRX da amostra 3Co6FeHZ12, onde o símbolo (▼) indica os picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) os do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

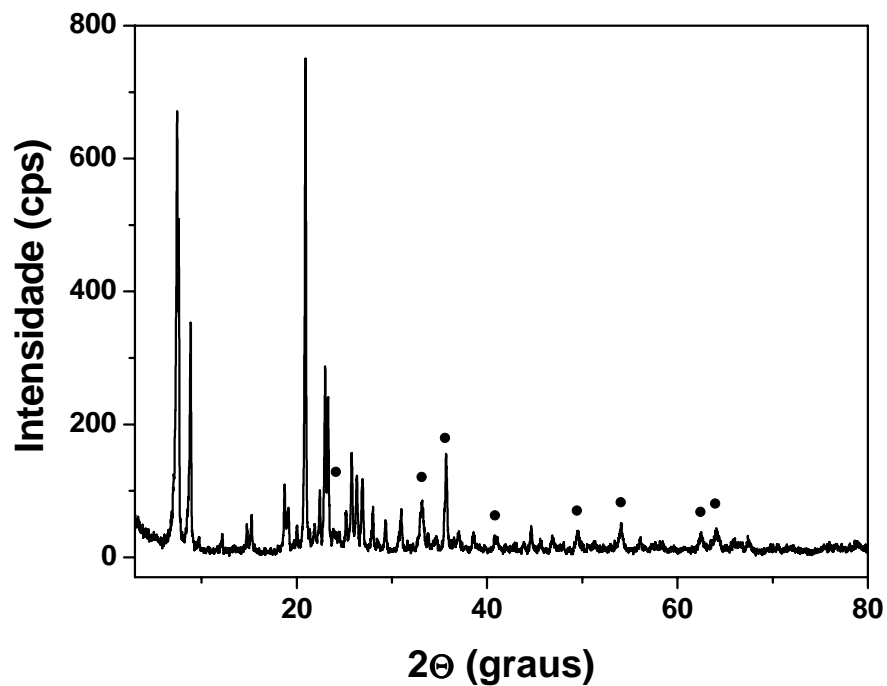


Figura 4.21 – Análise de DRX da amostra 9FeHZ12, onde o símbolo (●) indica os picos do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

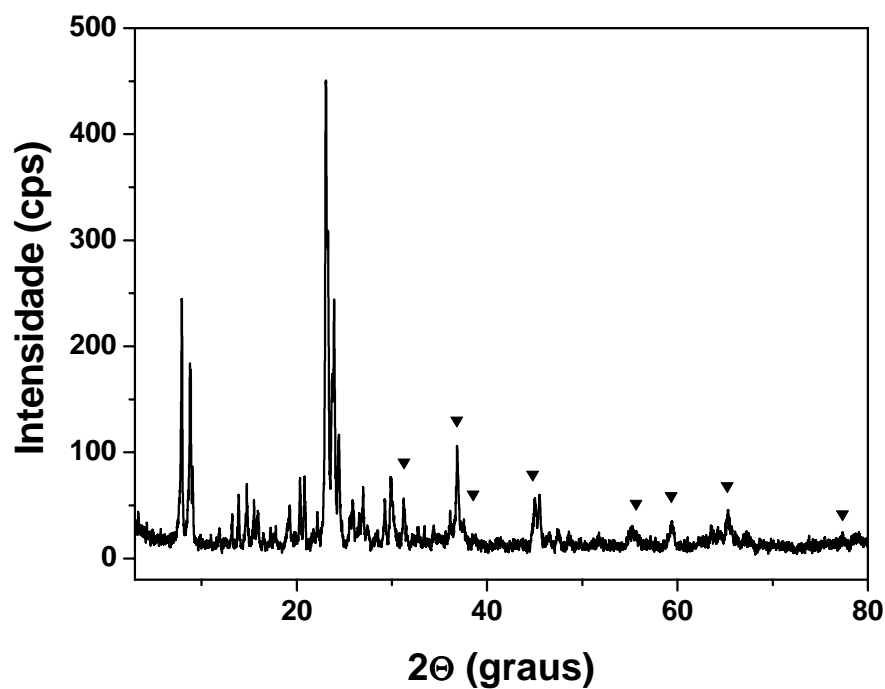


Figura 4.22 – Análise de DRX da amostra 9CoHZ5, onde o símbolo (▼) indica os picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

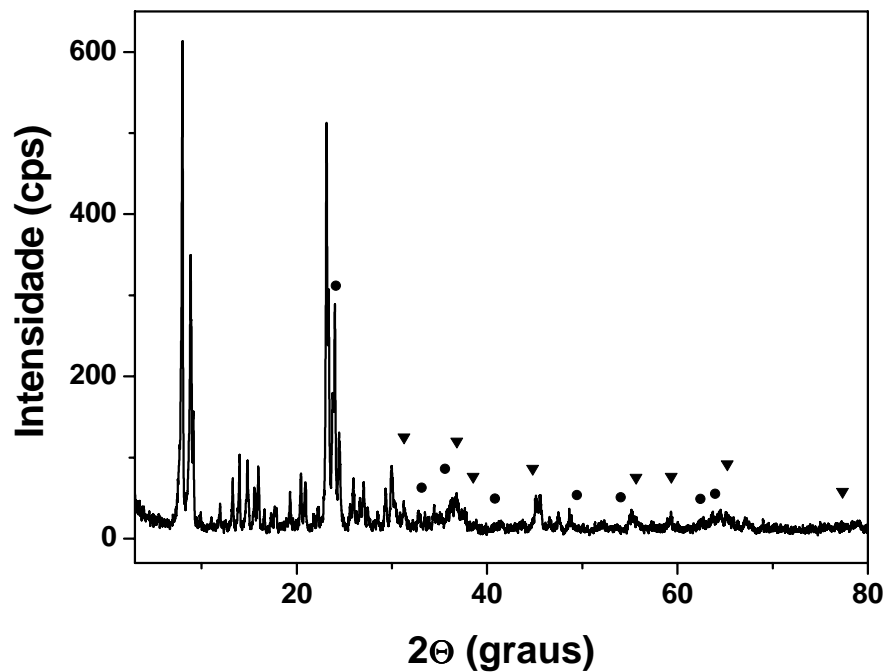


Figura 4.23 – Análise de DRX da amostra 6Co<sub>3</sub>FeHZ5, onde o símbolo (▼) indica os picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) os do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

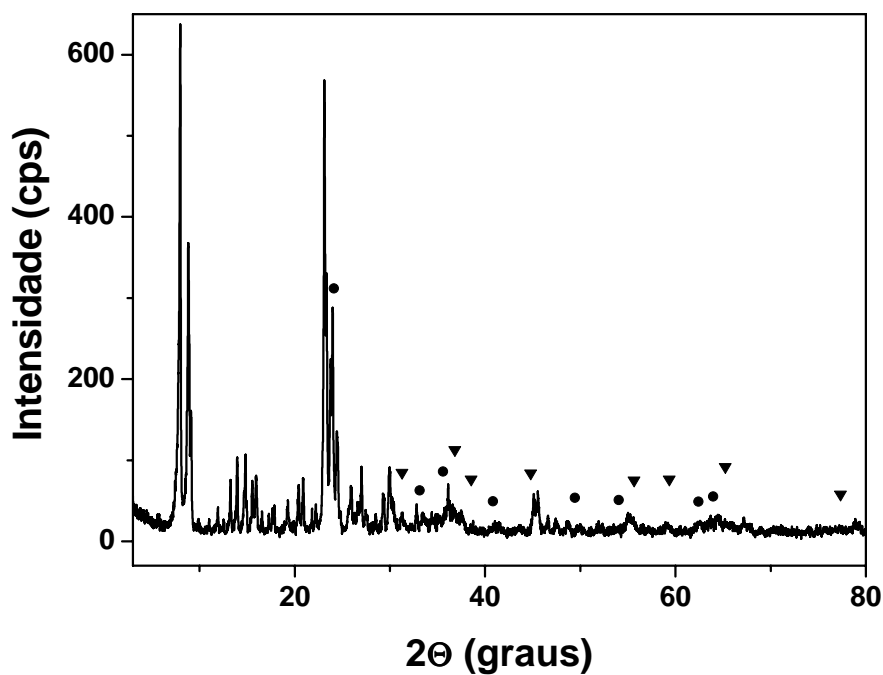


Figura 4.24 – Análise de DRX da amostra 4,5Co4,5FeHZ5, onde o símbolo (▼) indica os picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) os do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

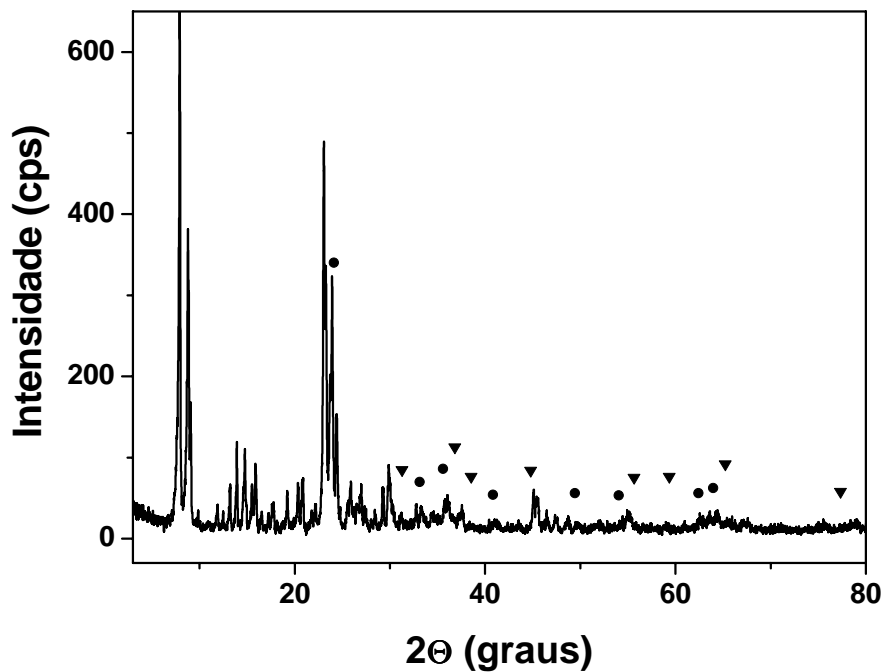


Figura 4.25 – Análise de DRX da amostra 3Co6FeHZ5, onde o símbolo (▼) indica os picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) os do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

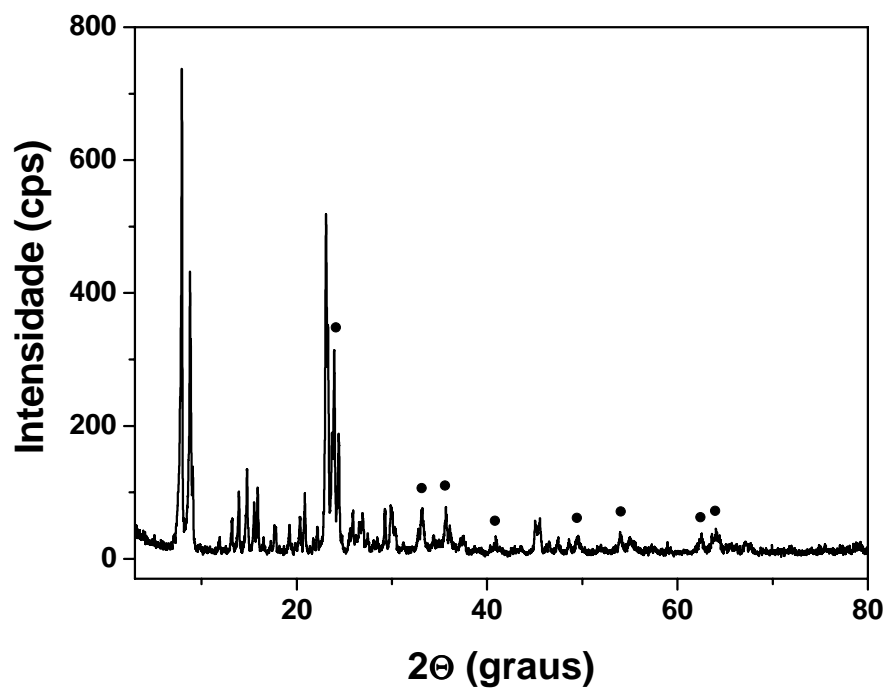


Figura 4.26 – Análise de DRX da amostra 9FeHZ5, onde o símbolo (●) indica os picos do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 4.1.3 - Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 na forma não calcinada, obtidas em atmosfera de  $N_2$ , são mostradas nas Figuras 4.27 e 4.28.

A curva TG da zeólita ZSM-12 apresenta quatro etapas principais de perda de massa. Com base nos dados da literatura para a remoção  $TEA^+$  de zeólitas ZSM-12 (Gopal et al., 2001) e beta (Perez-Pariente et al., 1987; Vaudry et al., 1997) foram feitas as seguintes atribuições para estes eventos:

- (I) Dessorção de água intracristalina;
- (II) Saída do  $MTEA^+$  ligado fracamente à superfície;
- (III) Decomposição do direcionador  $MTEA^+$  fortemente ligado à superfície e saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura);
- (IV) Remoção de coque e fragmentos amínicos formados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico.

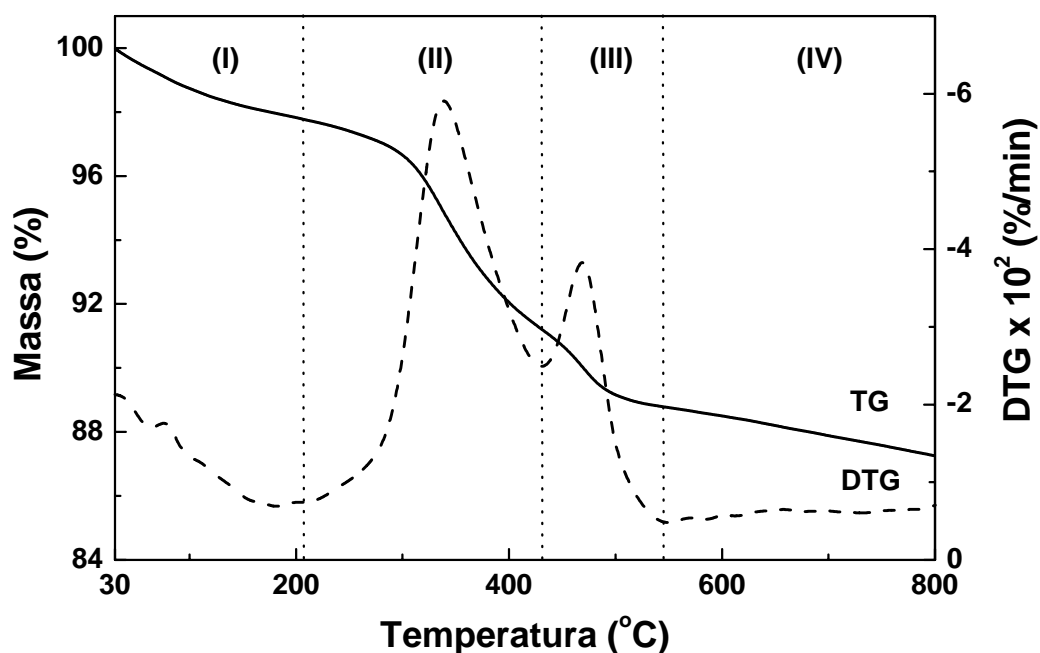


Figura 4.27 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da zeólita ZSM-12 não calcinada mostrando a remoção do direcionador orgânico MTEA.

No caso da zeólita ZSM-5 existe apenas três etapas de perda de massa. Quando estas são comparadas com as da ZSM-12 observa-se que não existe uma etapa correspondente ao evento (II), indicando que todas as moléculas de direcionador orgânico presente na ZSM-5 estão interagindo de modo semelhante com a estrutura da zeólita.

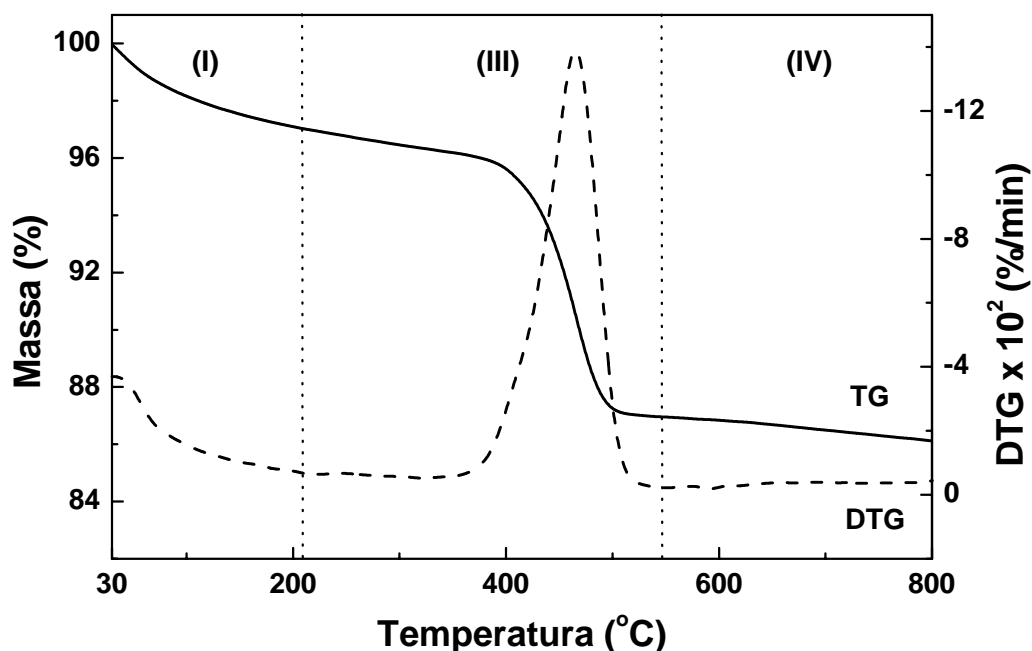


Figura 4.28 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da zeólita ZSM-5 não calcinada mostrando a remoção do direcionador orgânico TPA.

As variações de massa e a faixa de temperatura associada aos diversos eventos de decomposição das amostras de ZSM-12 e ZSM-5 estão indicadas na Tabela 4.4. A soma das perdas de massa (II) + (III) + (IV) correspondem à quantidade direcionador orgânico da amostra, sendo igual a 12,66 para a ZSM-12 e 13,81 para a ZSM-5.

Tabela 4.4 – Quantificação das etapas de perda de massa das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)				Perda de Massa (%)				Perda Total (%)
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(I)	(II)	(III)	(IV)	
ZSM-12	30-207	207-431	431-545	545-790	2,23	6,53	2,46	1,44	12,66
ZSM-5	30-209	----	209-546	546-790	2,95	----	10,07	0,79	13,81



A partir dos dados de perda de massa da Tabela 4.4, torna-se evidente que a maior parte do direcionador orgânico é removida em temperaturas inferiores a 550 °C nas duas zeólitas. A pequena perda de massa que ocorre acima desta temperatura indica que a calcinação para remoção das moléculas de MTEA e TPA não pode ser realizada apenas em atmosfera inerte, pois a decomposição do direcionador orgânico produz uma considerável quantidade de coque e resíduos amínicos que deve ser removido em atmosfera oxidante, como ar sintético. Desse modo, o método adotado para a remoção do direcionador dos poros das zeólitas foi uma calcinação em duas etapas. Na primeira etapa, o material é aquecido em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, para remover a maior quantidade possível do direcionador. Na segunda etapa, o N<sub>2</sub> é trocado por ar sintético, para oxidar os resíduos formados a partir da decomposição do direcionador em atmosfera inerte. Este processo causa poucos danos as estruturas cristalinas das zeólitas, pois evita a queima das moléculas de MTEA e TPA dentro dos poros.

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram as curvas TG/DTG da decomposição dos nitratos de cobalto e de ferro realizadas em atmosfera de ar sintético. Estas análises indicam que as diversas etapas de decomposição térmica ocorrem em temperaturas abaixo de 310 °C.

O nitrato de cobalto apresenta três eventos de perda de massa, os quais foram identificados com base na literatura (Tiernam et al., 2001a). O primeiro, na faixa de temperatura de ambiente a 190 °C, foi atribuído a dessorção da água de hidratação. Os outros dois eventos que ocorrem entre 190 e 310 °C, estão associados a reação decomposição dos íons nitratos de dois sítios diferentes liberando NO<sub>x</sub> e formando o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A decomposição do nitrato de ferro exhibe apenas duas etapas de perda de massa, as quais foram atribuídas, de modo similar ao caso do nitrato de cobalto, a dessorção de água de hidratação e a decomposição dos íons nitratos. Outra diferença importante entre as curvas termogravimétricas desses sais é a faixa de temperatura em que ocorre a decomposição, que no caso do Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, é cerca de 100 °C menor que a do Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

As Figuras de 4.31 a 4.35 mostram as curvas TG/DTG, obtidas em atmosfera de ar sintético, da decomposição das amostras contendo nitrato de cobalto e/ou ferro impregnados na zeólita HZSM-12. Estas análises evidenciam que a decomposição dos sais impregnados, em todas as amostras, ocorre em temperaturas inferiores a 390 °C, portanto, a temperatura ideal de calcinação destes catalisadores, para a decomposição dos nitratos impregnados, deve ser aproximadamente 400 °C.

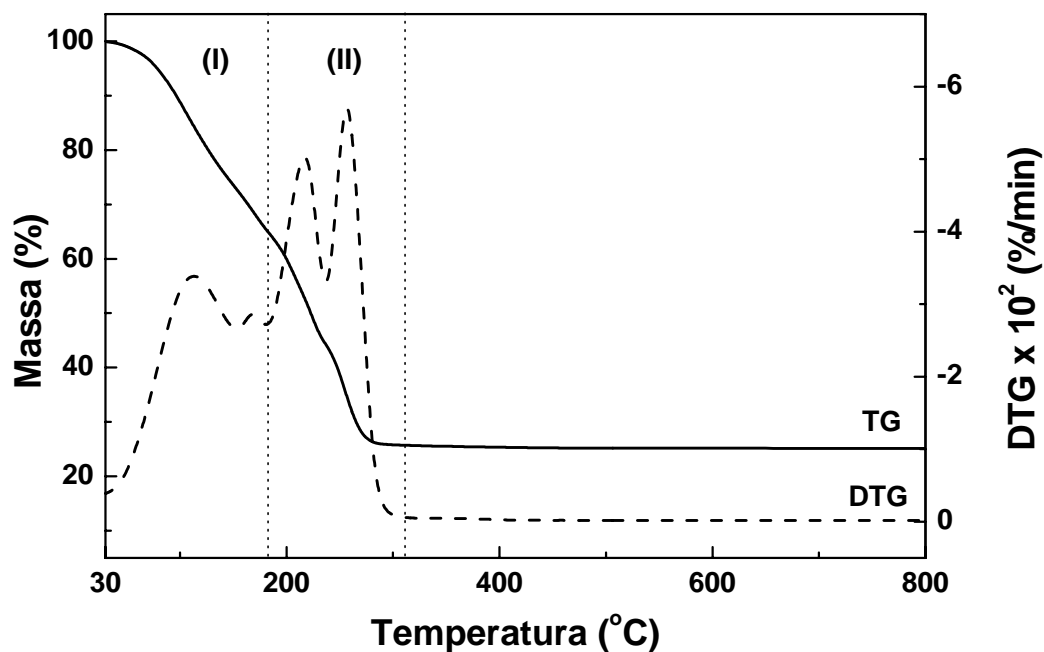


Figura 4.29 – Curvas termogravimétricas TG/DTG mostrando a decomposição do  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para formar o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

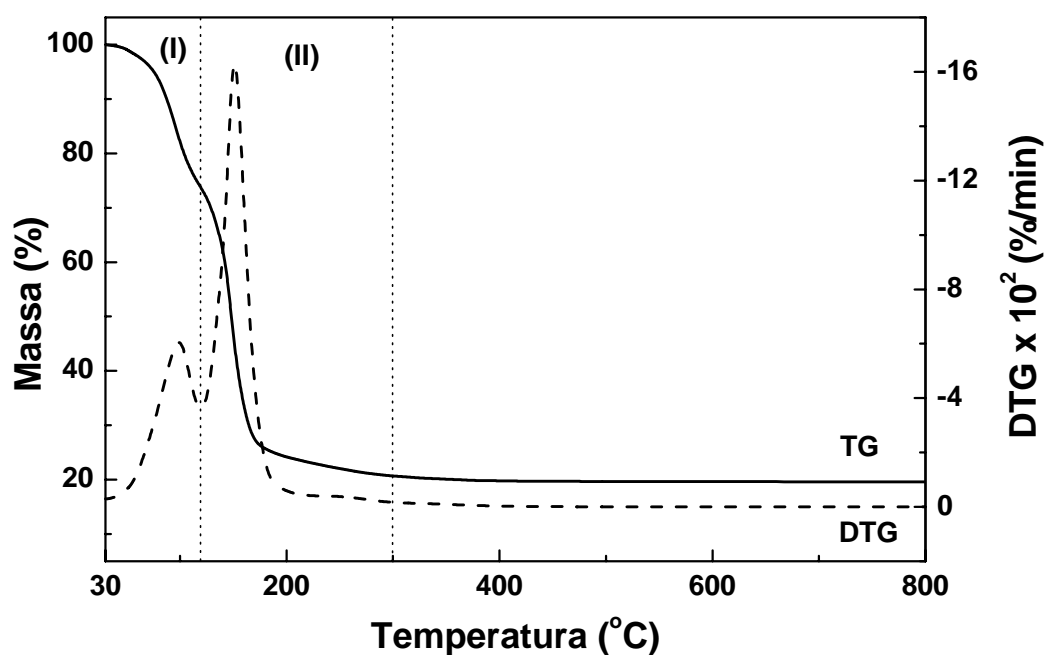


Figura 4.30 – Curvas termogravimétricas TG/DTG mostrando a decomposição do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  para formar o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

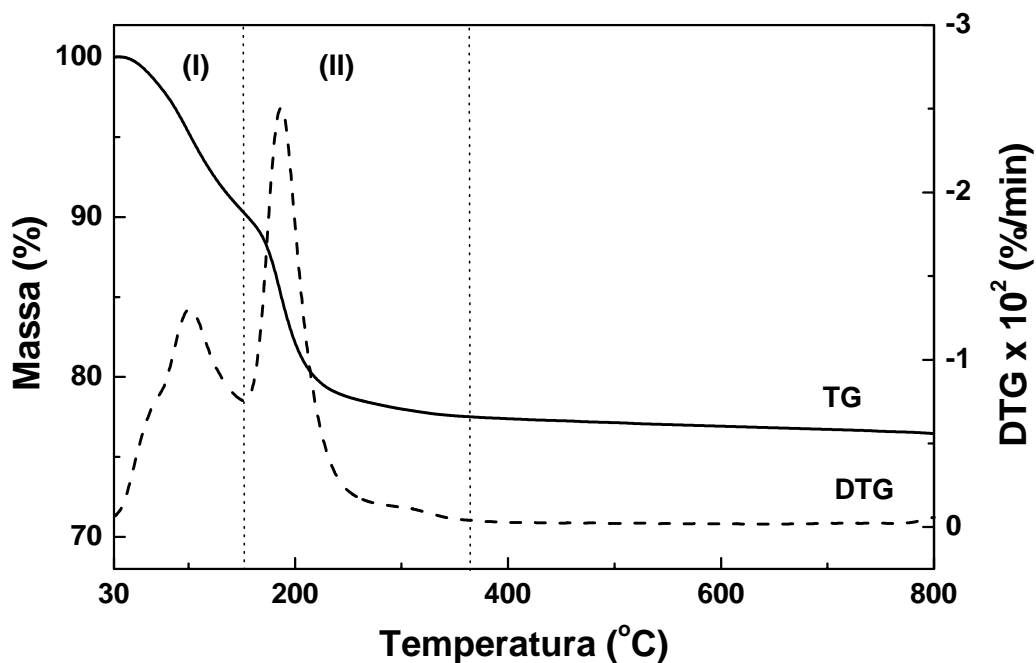


Figura 4.31 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 9CoHZ12 mostrando a decomposição do sal de Co impregnado na superfície do catalisador.

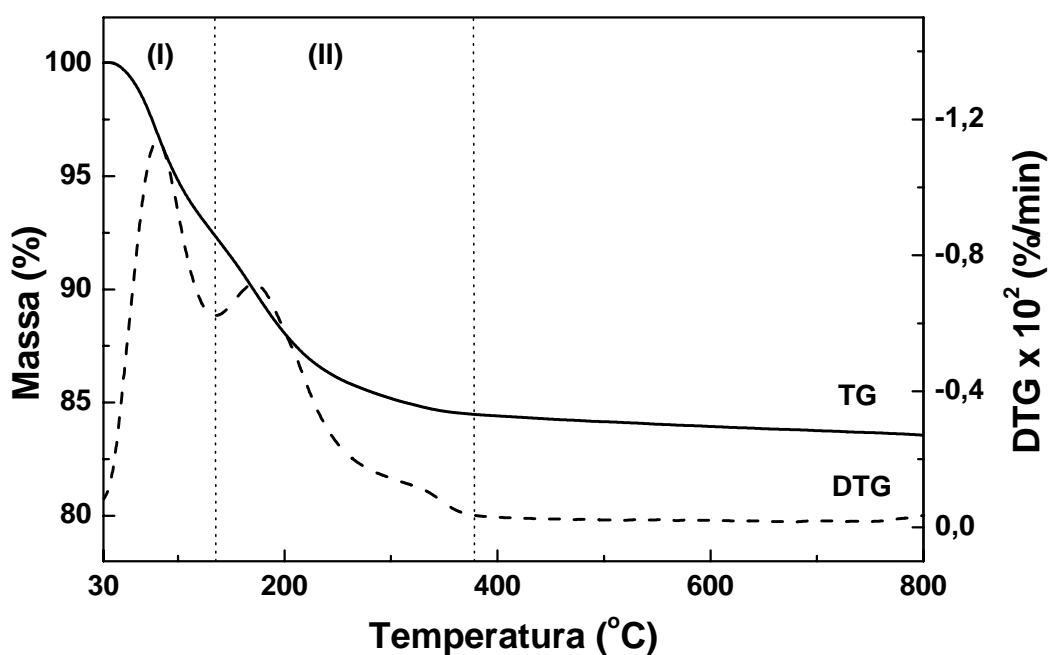


Figura 4.32 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 6Co3FeHZ12 mostrando as decomposições dos sais de Co e Fe impregnados na superfície do catalisador.

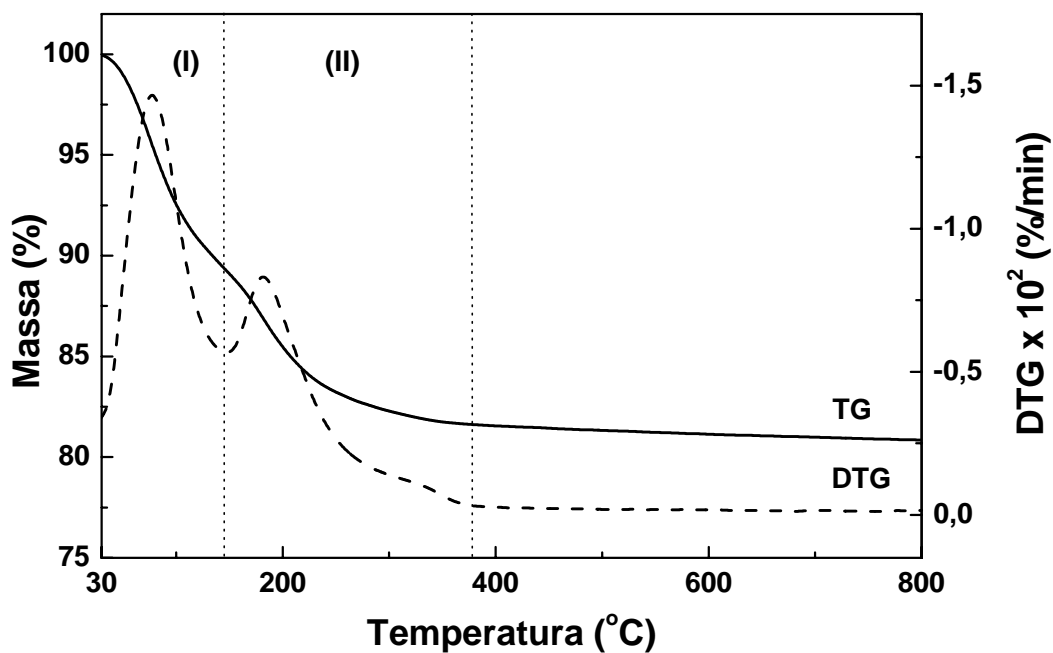


Figura 4.33 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 4,5Co4,5FeHZ12 mostrando as decomposições dos sais de Co e Fe impregnados na superfície do catalisador.

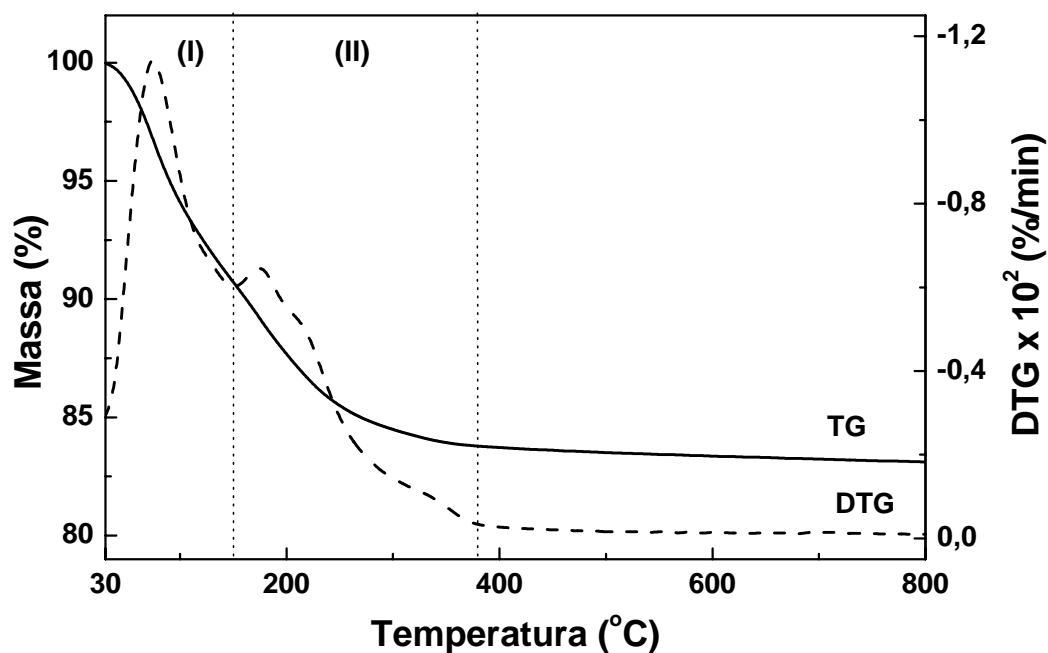


Figura 4.34 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 3Co6FeHZ12 mostrando as decomposições dos sais de Co e Fe impregnados na superfície do catalisador.

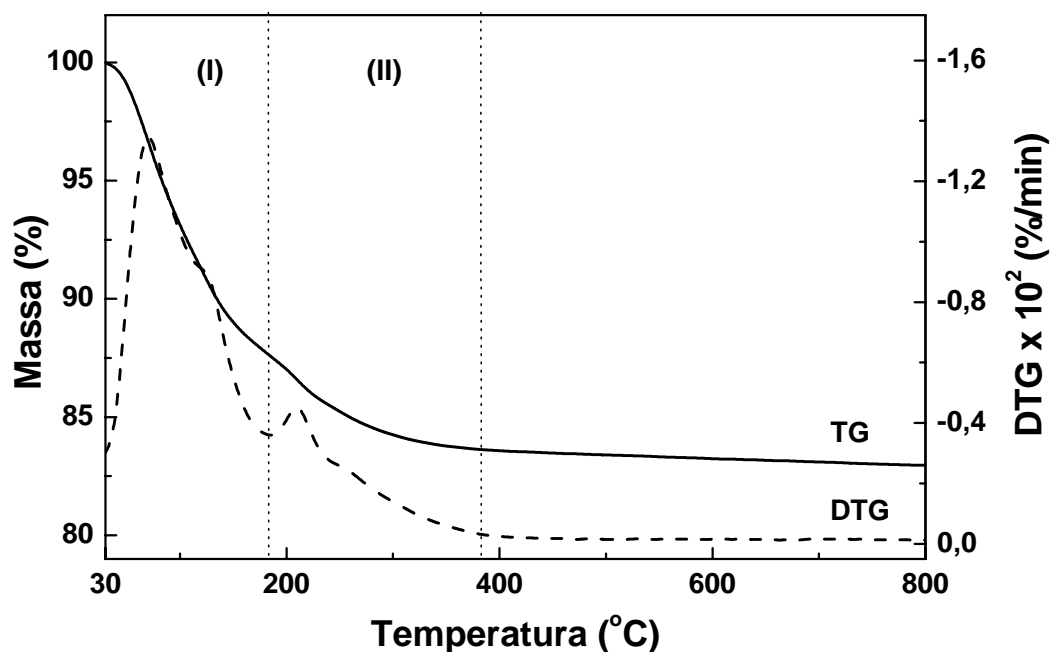


Figura 4.35 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 9FeHZ12 mostrando a decomposição do sal de Fe impregnado na superfície do catalisador.

As duas etapas de perda de massa associadas à decomposição dos nitratos impregnados na zeólita HZSM-12 foram atribuídas aos mesmos eventos que ocorrem na decomposição destes sais na forma pura, ou seja, dessorção de água e decomposição dos íons  $\text{NO}_3^-$  liberando  $\text{NO}_x$ .

Os valores percentuais das etapas de perda de massa associados à decomposição dos catalisadores estão indicados na Tabela 4.5. A perda de massa referente à decomposição do nitrato diminui à medida que a concentração de ferro é aumentada no catalisador, este fato é inesperado, pois no  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  anidro o íon nitrato corresponde a cerca de 77% em massa, enquanto que no  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  anidro este teor é de 68%. A possível explicação para este fenômeno está ligada a menor temperatura de decomposição do  $\text{NO}_3^-$  no nitrato de ferro. Desse modo, durante a etapa de secagem ocorreu a decomposição de parte do  $\text{NO}_3^-$  presentes nas amostras contendo o ferro.

Tabela 4.5 – Quantificação das etapas de perda de massa associadas à decomposição dos nitratos de cobalto e/ou ferro impregnados na zeólita HZSM-12.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)		Perda de Massa (%)		Perda Total (%)
	(I)	(II)	(I)	(II)	
9CoHZ12	30-153	153-353	9,9	12,6	22,4
6Co3FeHZ12	30-132	132-382	7,5	8,1	15,6
4,5Co4,5FeHZ12	30-147	147-389	10,7	7,7	18,4
3Co6FeHZ12	30-151	151-390	9,3	7,1	16,4
9FeHZ12	30-187	187-390	12,5	3,9	16,4

As Figuras de 4.36 a 4.40 mostram as curvas TG/DTG, obtidas em atmosfera de ar sintético, da decomposição das amostras contendo nitrato de cobalto e/ou ferro impregnados na zeólita HZSM-5. Estas análises mostraram comportamento similar as suportadas na HZSM-12, desse modo as mesmas conclusões obtidas para os catalisadores suportadas na HZSM-12 podem ser aplicados a estas amostras.

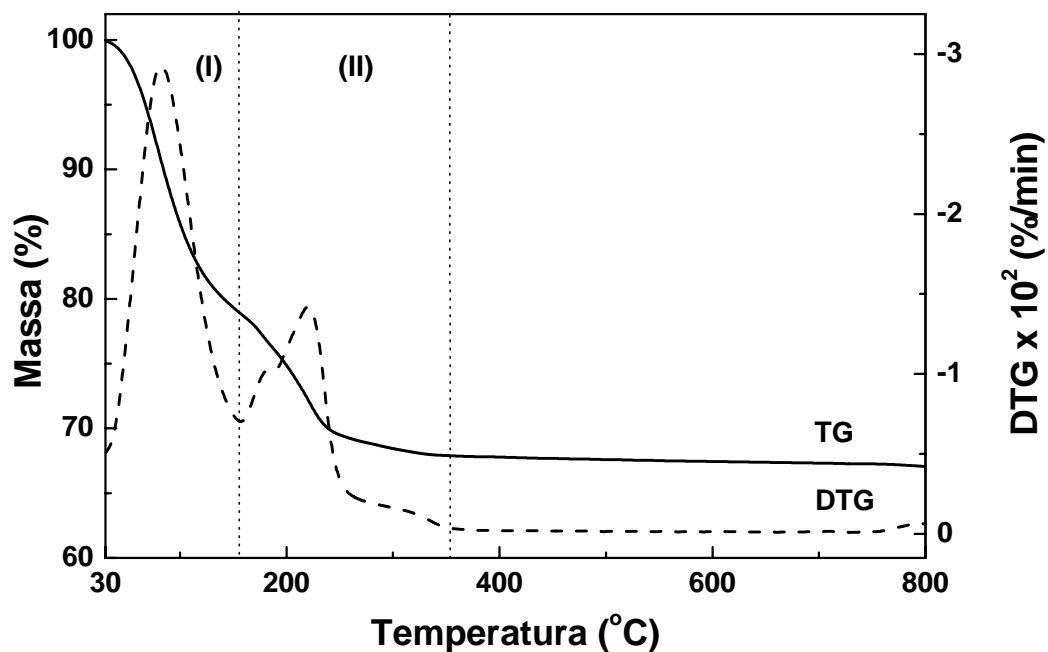


Figura 4.36 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 9CoHZ5 mostrando a decomposição do sal de Co impregnado na superfície do catalisador.

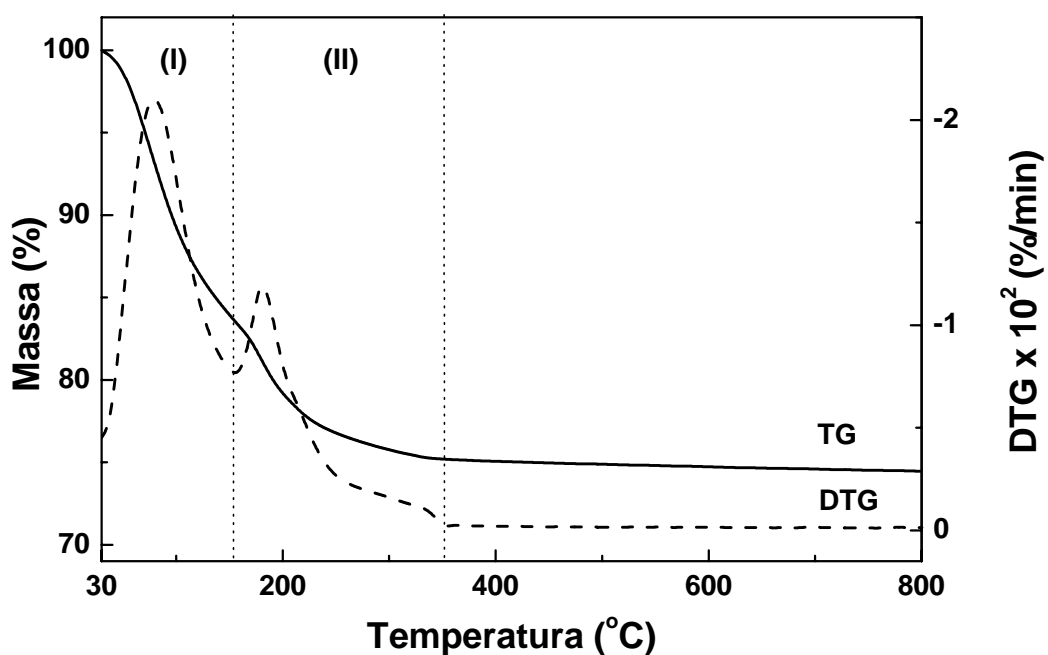


Figura 4.37 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 6Co3FeHZ5 mostrando as decomposições dos sais de Co e Fe impregnados na superfície do catalisador.

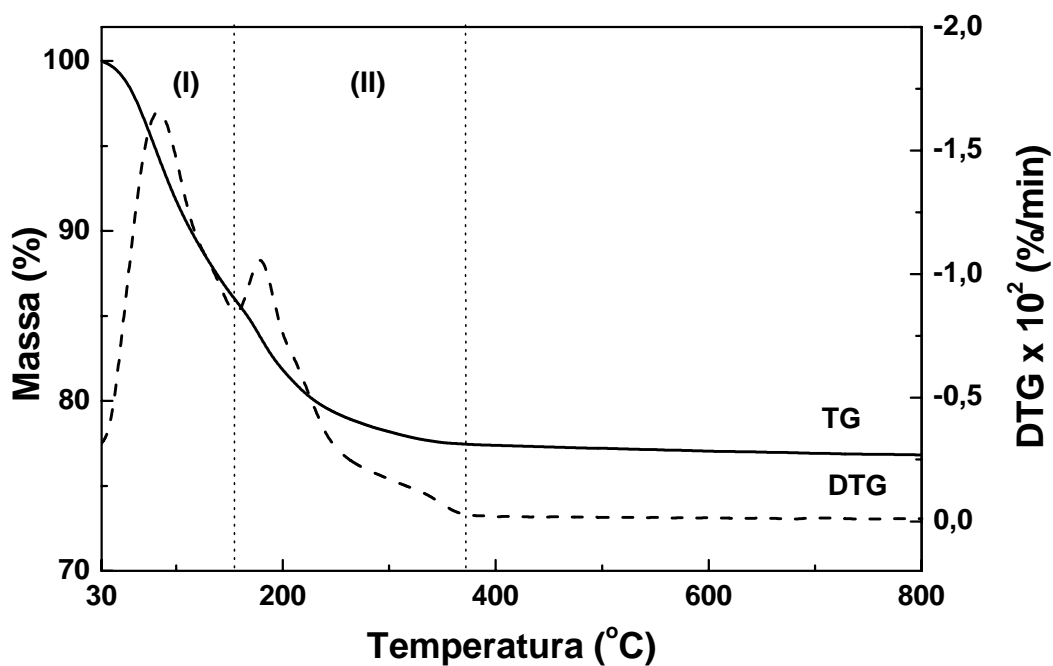


Figura 4.38 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 4,5Co4,5FeHZ5 mostrando as decomposições dos sais de Co e Fe impregnados na superfície do catalisador.

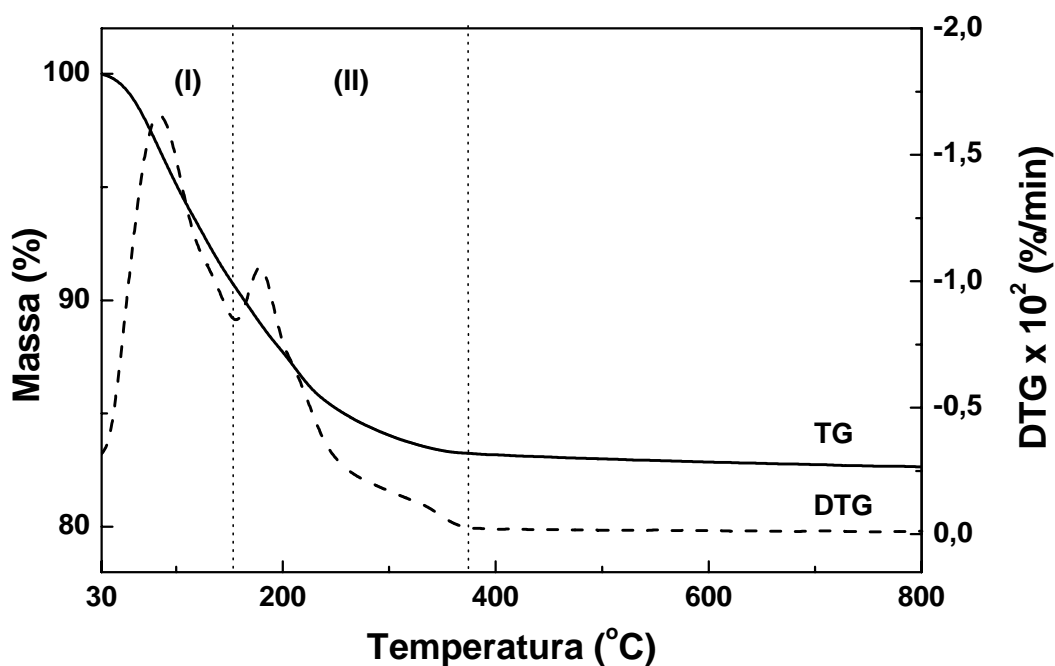


Figura 4.39 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 3Co6FeHZ5 mostrando as decomposições dos sais de Co e Fe impregnados na superfície do catalisador.



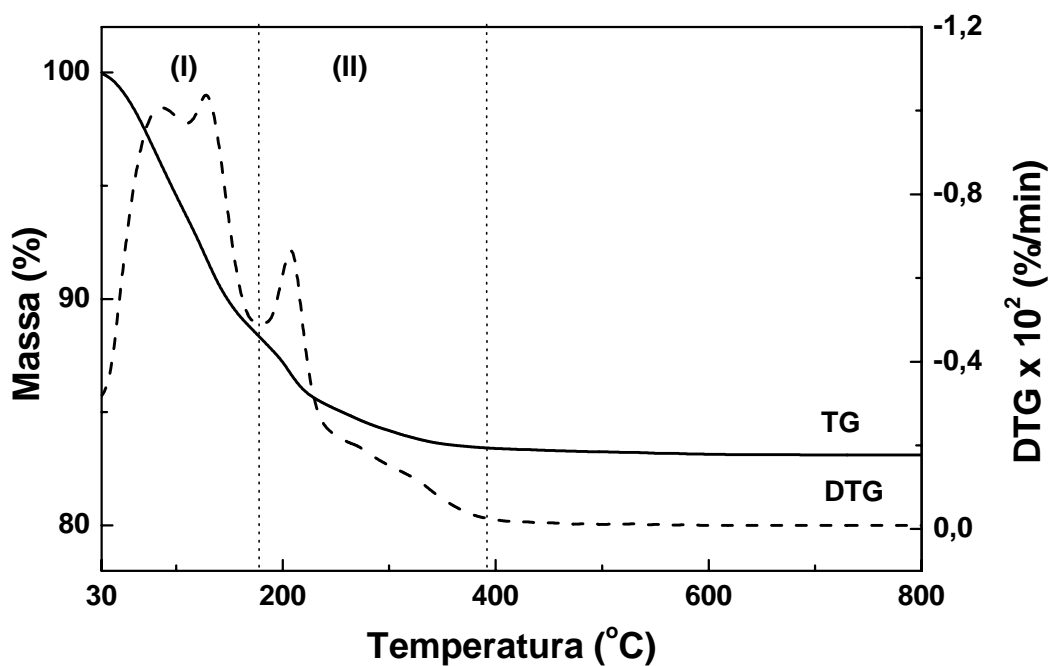


Figura 4.40 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra 9FeHZ5 mostrando a decomposição do sal de Fe impregnado na superfície do catalisador.

Os valores percentuais das etapas de perda de massa associados à decomposição dos catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 estão indicados na Tabela 4.6. Estas amostras apresentam um maior teor de umidade que as suportadas na zeólita HZSM-12, sendo este comportamento associado a maior concentração de alumínio presente na estrutura da zeólita HZSM-5, tornando-a mais higroscópica.

Tabela 4.6 – Quantificação das etapas de perda de massa associadas à decomposição dos nitratos de cobalto e/ou ferro impregnados na zeólita HZSM-5.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)		Perda de Massa (%)		Perda Total (%)
	(I)	(II)	(I)	(II)	
9CoHZ5	30-158	158-356	21,2	10,9	32,1
6Co3FeHZ5	30-156	156-370	16,4	8,5	24,9
4,5Co4,5FeHZ5	30-157	157-376	14,2	8,4	22,6
3Co6FeHZ5	30-160	160-380	9,7	7,0	16,7
9FeHZ5	30-180	180-391	11,8	4,8	16,6

#### 4.1.4 - Determinação do Diâmetro das Partículas

As análises de distribuição de diâmetros das partículas das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 são mostradas nas Figuras 4.41 e 4.42, estas análises evidenciam que as duas zeólitas apresentam distribuição de diâmetros das partículas muito similares.

As curvas de distribuição de diâmetros das partículas para os catalisadores contendo cobalto e/ou ferro suportados na zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 exibiram um comportamento análogo aos dos suportes puros e não serão mostradas neste trabalho. Contudo, os dados de distribuição obtidos destas curvas estão indicados na Tabela 4.7 para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 e na Tabela 4.8 para os suportados na HZSM-5.

Os diâmetros médios das partículas de todas amostras variam de 24 a 32  $\mu\text{m}$ . Este resultado indica que estes catalisadores possuem partículas com dimensões parecidas.

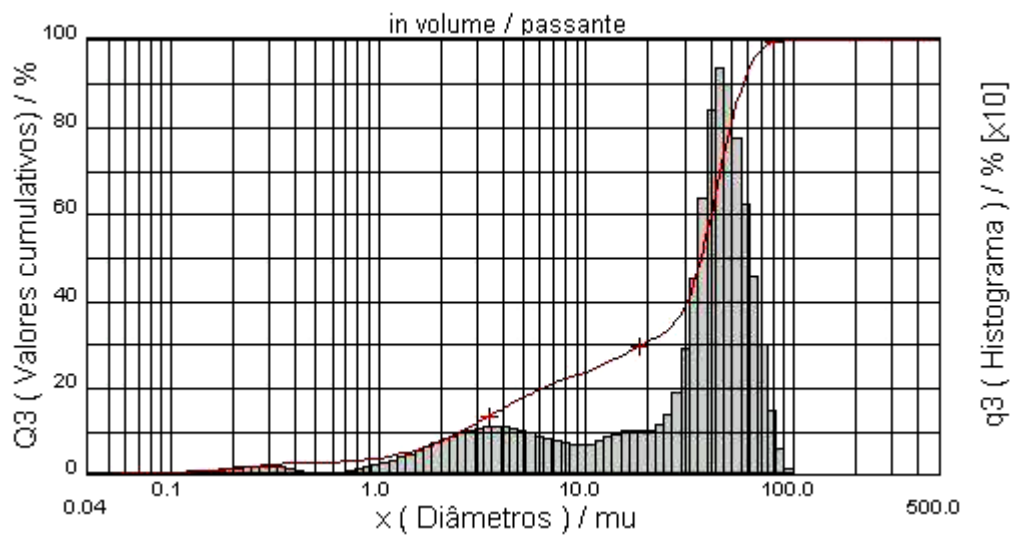


Figura 4.41 – Curvas de distribuição de diâmetro das partículas para a zeólita HZSM-12.

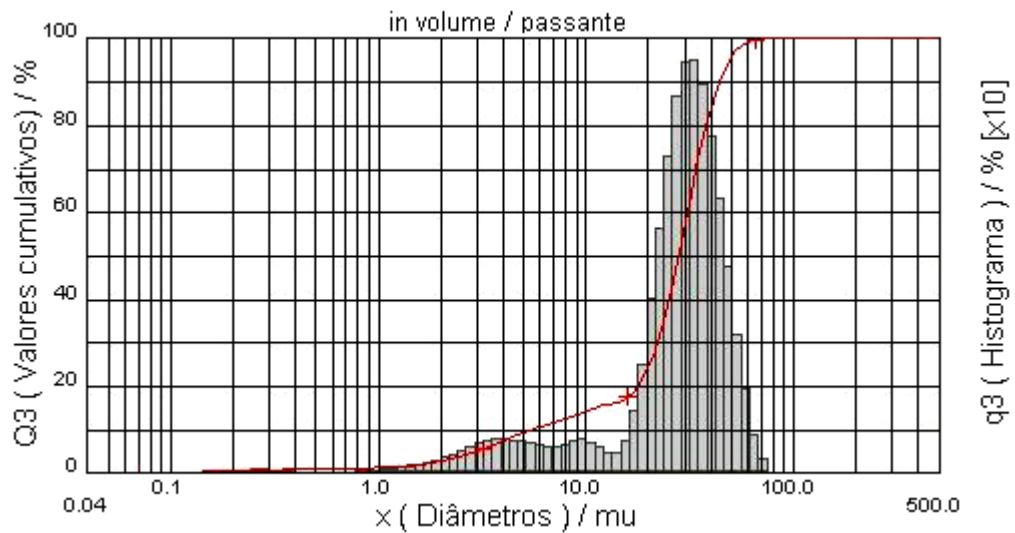


Figura 4.42 – Curvas de distribuição de diâmetro das partículas para a zeólita HZSM-5.

Tabela 4.7 – Distribuição de tamanhos das partículas para as amostras suportadas na zeólita HZSM-12.

Amostra	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )			Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )
	10% <sup>a</sup>	50% <sup>a</sup>	90% <sup>a</sup>	
HZ12	3,57	33,72	49,39	29,83
9CoHZ12	2,46	35,90	57,11	32,08
6Co3FeHZ12	2,55	35,20	56,20	31,53
4,5Co4,5FeHZ12	2,64	35,61	56,61	31,85
3Co6FeHZ12	2,41	32,87	50,39	28,33
9FeHZ12	2,09	33,86	53,76	29,63

<sup>a</sup> Significa que 10, 50 e 90% das partículas analisadas têm diâmetros menores ou iguais a este valor.

Tabela 4.8 – Distribuição de tamanhos das partículas para as amostras suportadas na zeólita HZSM-5.

Amostra	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )			Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )
	10% <sup>a</sup>	50% <sup>a</sup>	90% <sup>a</sup>	
HZ5	5,40	27,73	43,96	27,27
9CoHZ5	8,27	28,52	44,14	29,74
6Co3FeHZ5	7,25	25,87	38,83	25,06
4,5Co4,5FeHZ5	8,70	26,44	39,86	25,88
3Co6FeHZ5	3,92	25,08	37,69	23,76
9FeHZ5	3,21	26,44	38,84	24,60

<sup>a</sup> Significa que 10, 50 e 90% das partículas analisadas têm diâmetros menores ou iguais a este valor.

#### 4.1.5 - Espectroscopia na Região do Infravermelho

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , das amostras das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5, onde se observam bandas características das estruturas das zeólitas (Szostak, 1989, p. 60), conforme indicado na Tabela 4.9. A banda de absorção localizada em 1624  $\text{cm}^{-1}$  está presente nas duas zeólitas, sendo atribuída na literatura (Ho & Chou, 1995) a água interagindo com a superfície do catalisador.

Tabela 4.9 – Atribuições para as principais bandas de absorção no infravermelho das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 utilizadas como suportes.

Atribuições para as Bandas	Amostra	
	HZSM-12	HZSM-5
Tipo de Vibração:	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	
<b>Interna aos Tetraedros</b>		
Estiramento Assimétrico	1090	955
Estiramento Simétrico	---	---
Flexão (T-O)	473	453
<b>Externas aos Tetraedros</b>		
Estiramento Assimétrico <sup>Sh</sup>	1222	1225
Estiramento Simétrico	790	792
Anel Duplo de 5 Membros	584	549

<sup>Sh</sup> Ombro.

A Figura 4.45 mostra os espectros de infravermelho dos nitratos de cobalto e de ferro. A banda mais intensa do espectro, centrada em 1382  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a vibrações associadas aos íons nitratos. Outra característica marcante destas análises é a grande semelhança entre as curvas do nitrato de cobalto e de ferro.

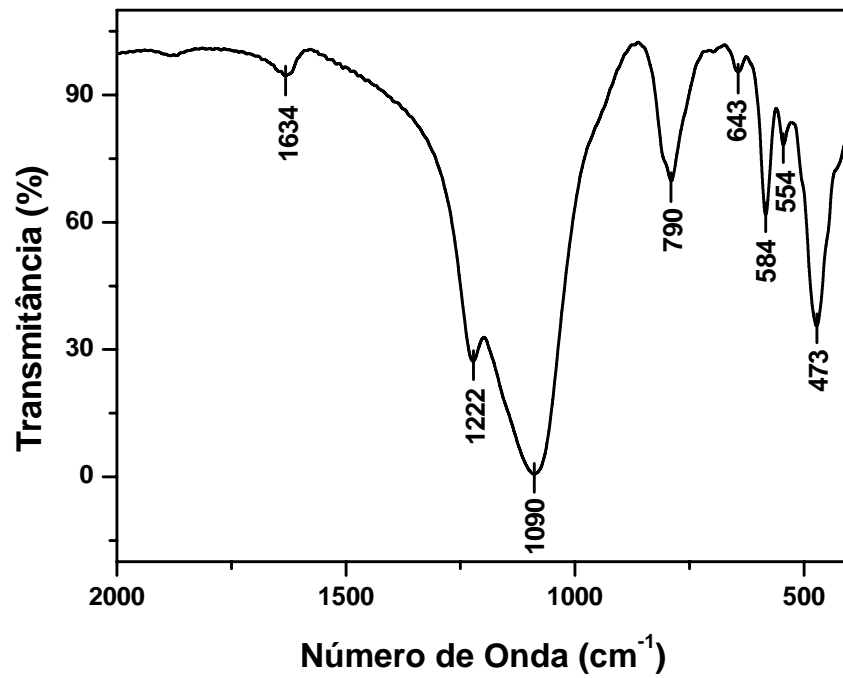


Figura 4.43 – Espectros de infravermelho da zeólita HZSM-12.

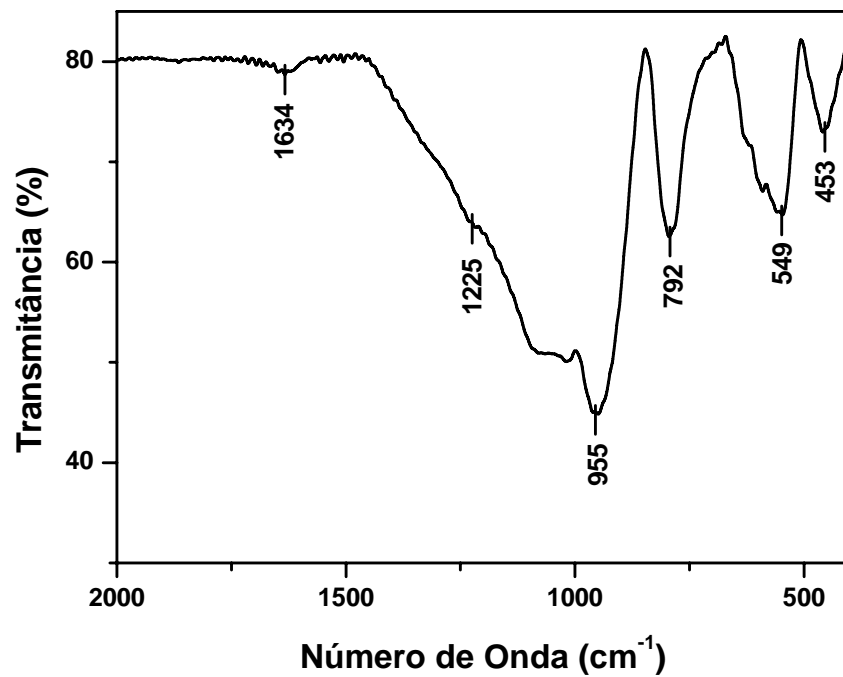


Figura 4.44 – Espectros de infravermelho da zeólita HZSM-5.

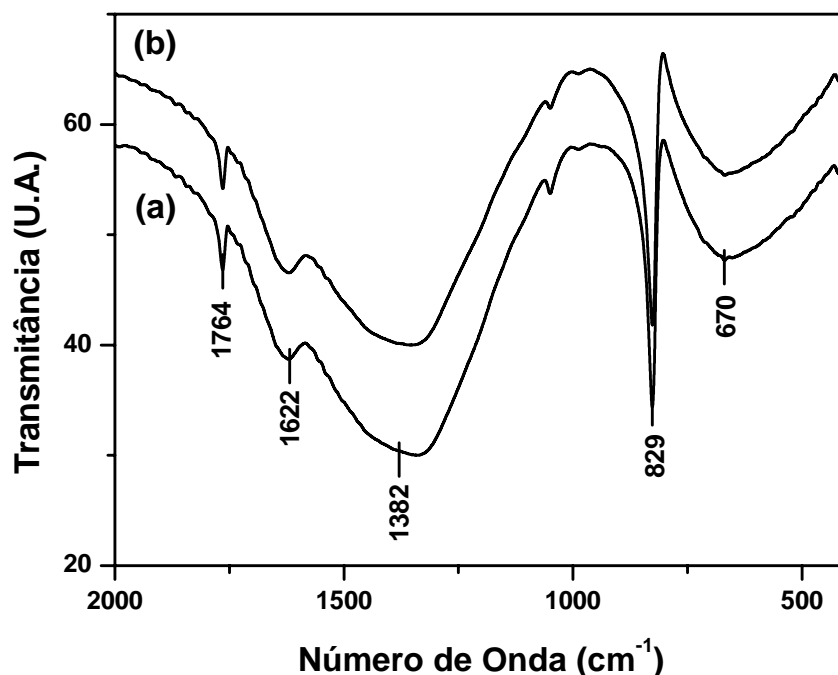


Figura 4.45 – Espectros de infravermelho dos sais precursores. Onde: (a)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (b)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os óxidos de cobalto e de ferro são mostrados nas Figuras 4.46 e 4.47. Os dois espectros apresentam apenas duas bandas de absorção, ambas em regiões abaixo de  $750 \text{ cm}^{-1}$ .

As Figuras de 4.48 a 4.52 mostram os espectros de infravermelho dos catalisadores impregnados com os nitratos de cobalto e/ou de ferro sobre a zeólita HZSM-12, antes e após o processo de calcinação para decomposição destes sais precursores. A principal característica destas análises é a presença, em todas as amostras antes da calcinação, de duas bandas adicionais. Uma centrada em  $1634 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à água interagindo com a superfície da zeólita. A outra por volta de  $1384 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à presença do íon nitrato.

Após a calcinação, a banda referente à água sofre uma diminuição considerável, ficando praticamente da mesma intensidade da que ocorre na HZSM-12 sem metais (Figura 4.43). Já a banda do íon nitrato, após a calcinação, desaparece completamente indicando a decomposição completa deste íon. As amostras contendo maiores concentrações de cobalto (9CoHZ12, 6Co3FeHZ12 e 4,5Co4,5FeHZ12) apresentam uma banda adicional próxima a  $664 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que ela de intensidade a medida que a concentração de cobalto diminui. Esta banda aparece numa região similar ao de uma banda do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (Figura 4.46), indicando a formação deste óxido nas amostras após a calcinação.

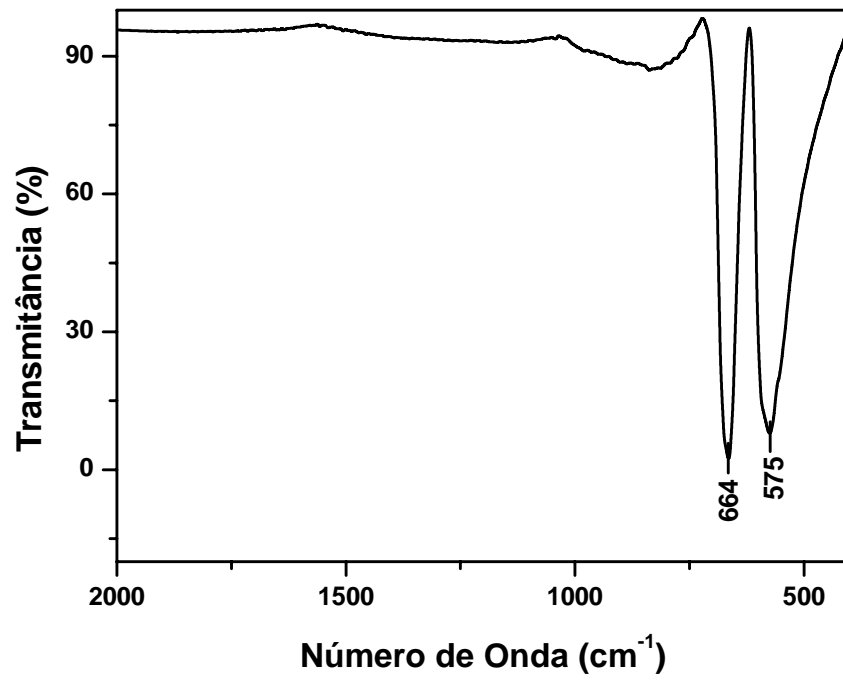


Figura 4.46 – Espectros de infravermelho do óxido de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

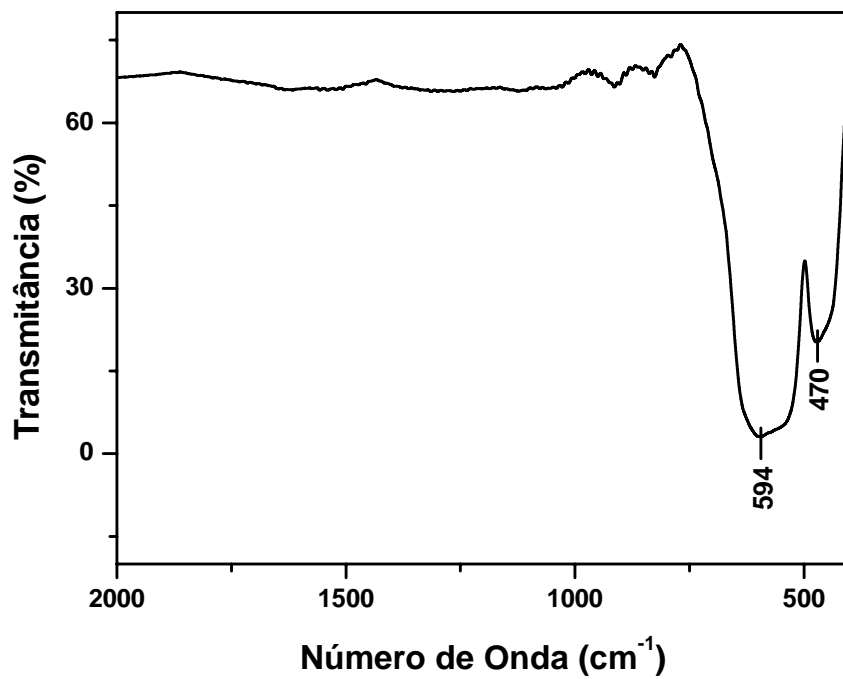


Figura 4.47 – Espectros de infravermelho do óxido de cobalto Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



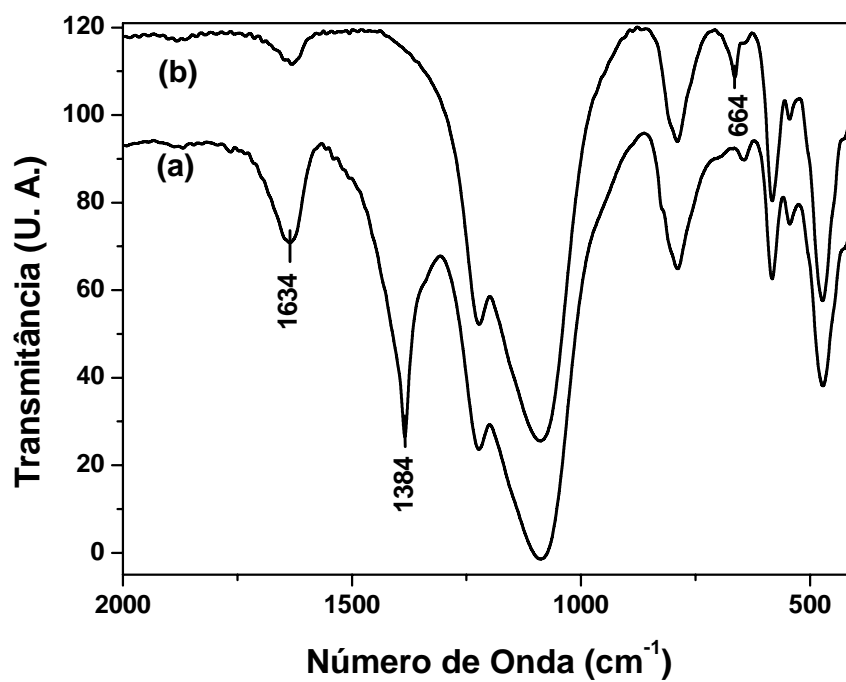


Figura 4.48 – Espectros de infravermelho da amostra 9CoHZ12. (a) não calcinada (b) calcinada.

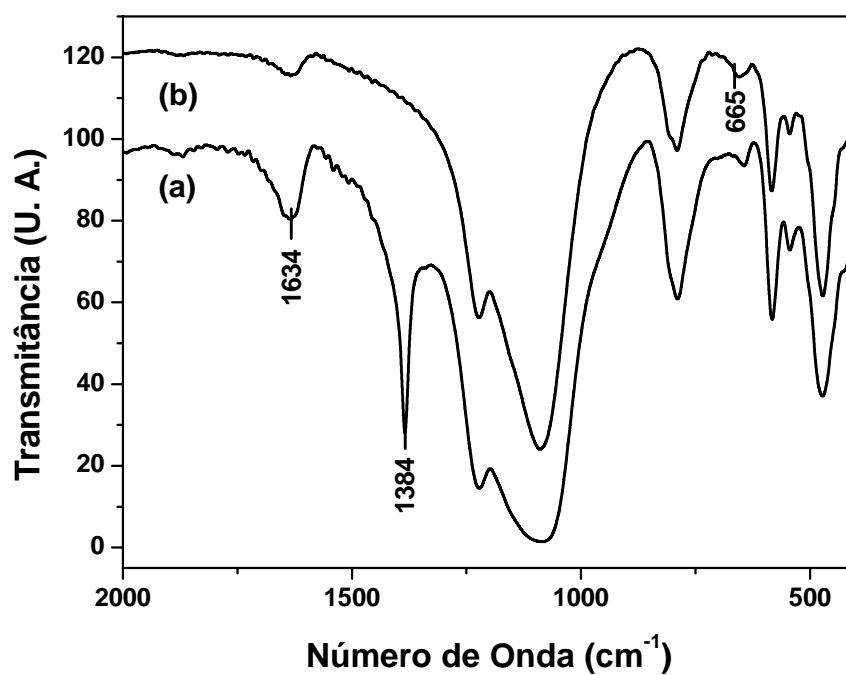


Figura 4.49 – Espectros de infravermelho da amostra 6Co3FeHZ12. (a) não calcinada (b) calcinada.

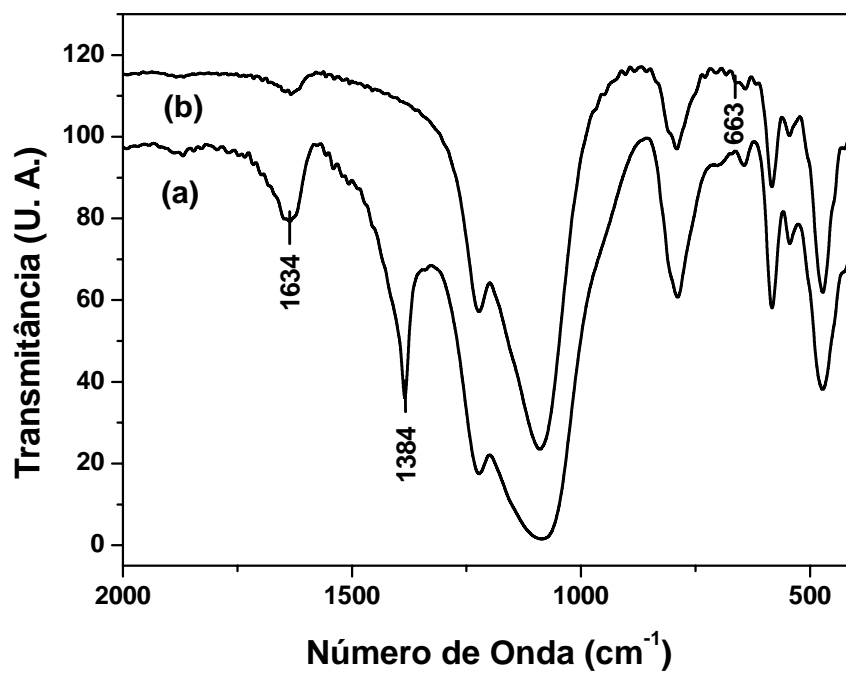


Figura 4.50 – Espectros de infravermelho da amostra 4,5Co4,5FeHZ12. (a) não calcinada (b) calcinada.

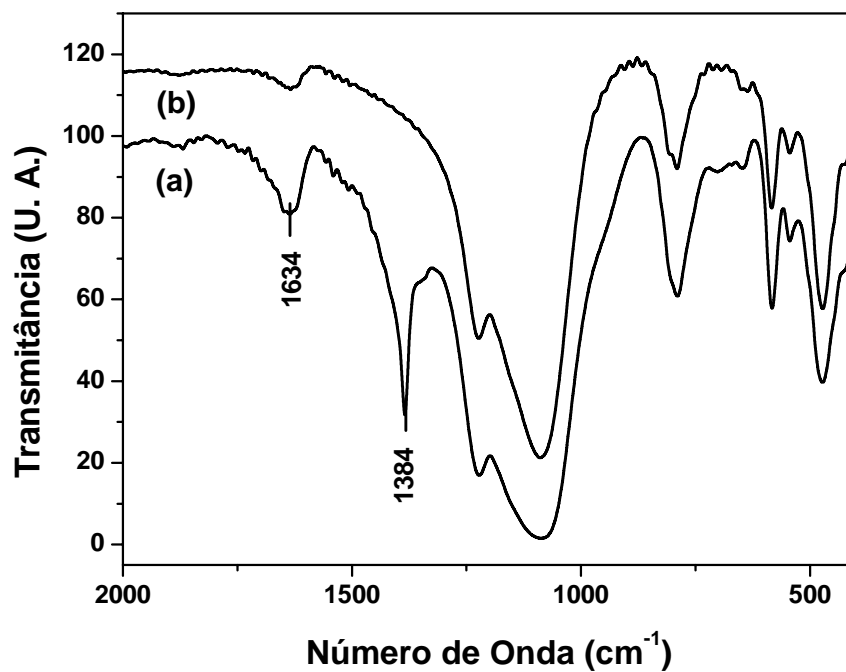


Figura 4.51 – Espectros de infravermelho da amostra 3Co6FeHZ12. (a) não calcinada (b) calcinada.

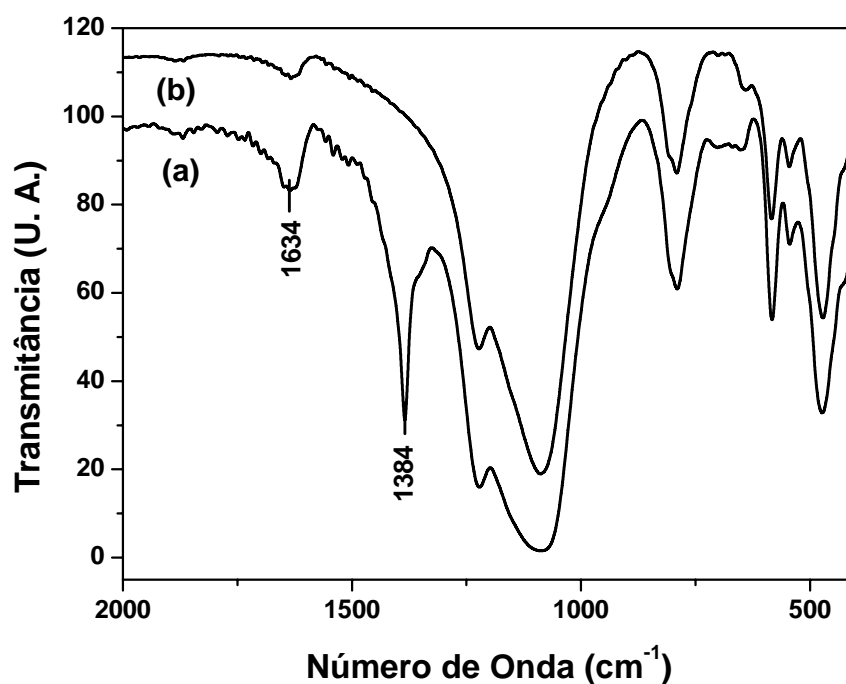


Figura 4.52 – Espectros de infravermelho da amostra 9FeHZ12. (a) não calcinada (b) calcinada.

As Figuras de 4.53 a 4.57 mostram os espectros de infravermelho dos catalisadores impregnados com os nitratos de cobalto e/ou de ferro sobre a zeólita HZSM-5, antes e após o processo de calcinação. Estas análises exibiram um comportamento similar ao observado com as amostras suportadas na zeólita HZSM-12, desse modo, os comentários referentes àquelas análises também se aplicam para estes catalisadores.

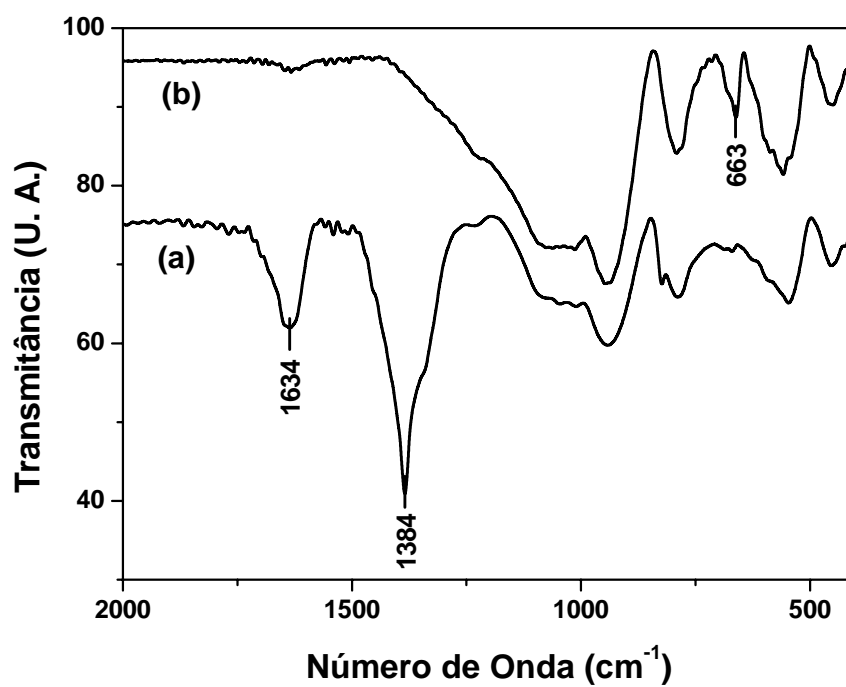


Figura 4.53 – Espectros de infravermelho da amostra 9CoHZ5. (a) não calcinada (b) calcinada.

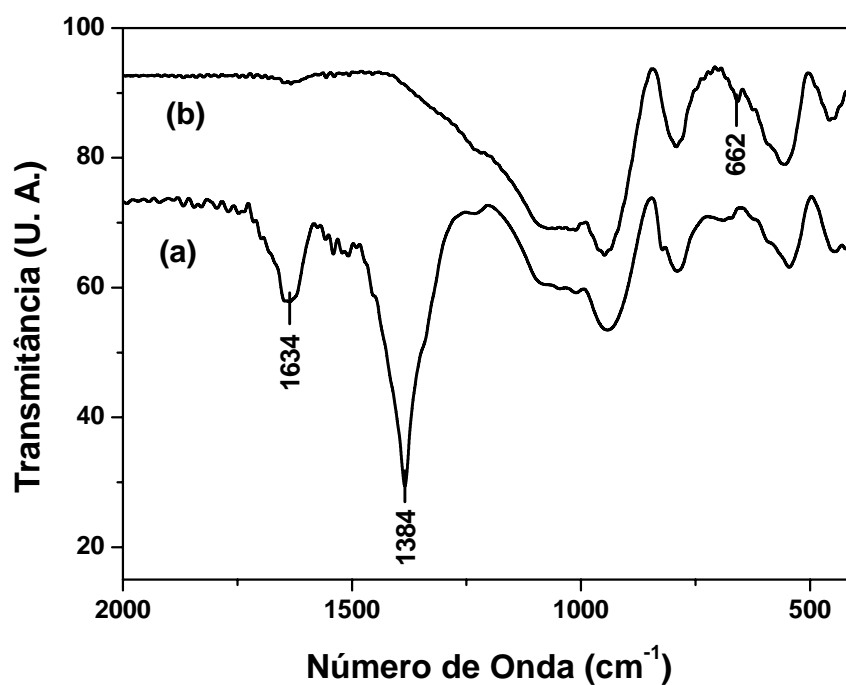


Figura 4.54 – Espectros de infravermelho da amostra 6Co<sub>3</sub>FeHZ5. (a) não calcinada (b) calcinada.

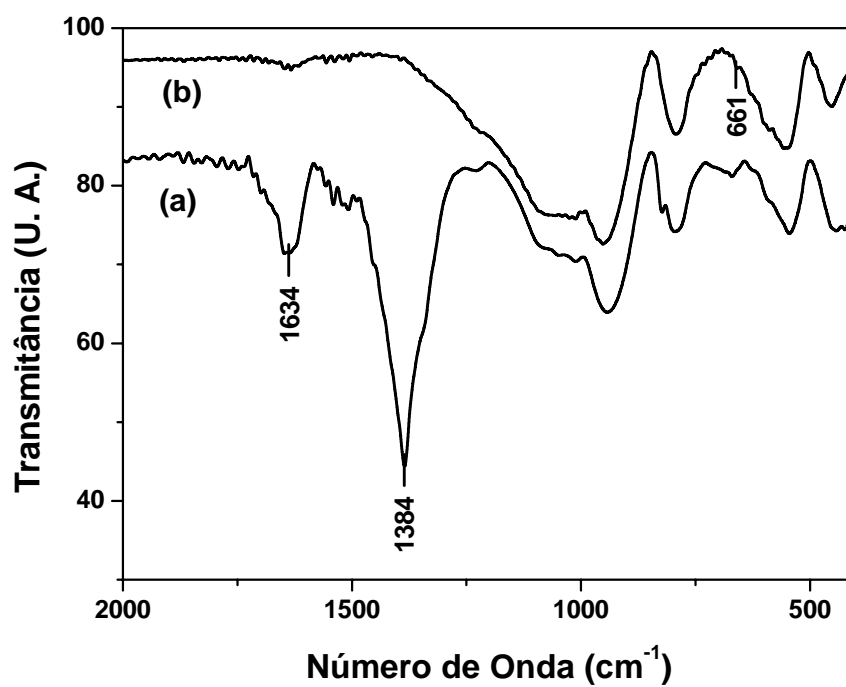


Figura 4.55 – Espectros de infravermelho da amostra 4,5Co4,5FeHZ5. (a) não calcinada (b) calcinada.

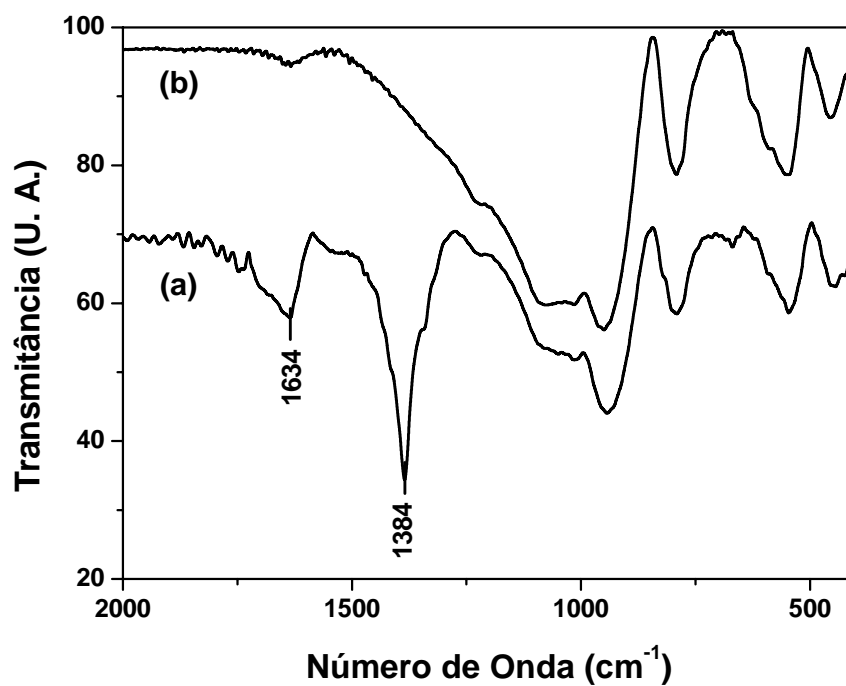


Figura 4.56 – Espectros de infravermelho da amostra 3Co6FeHZ5. (a) não calcinada (b) calcinada.

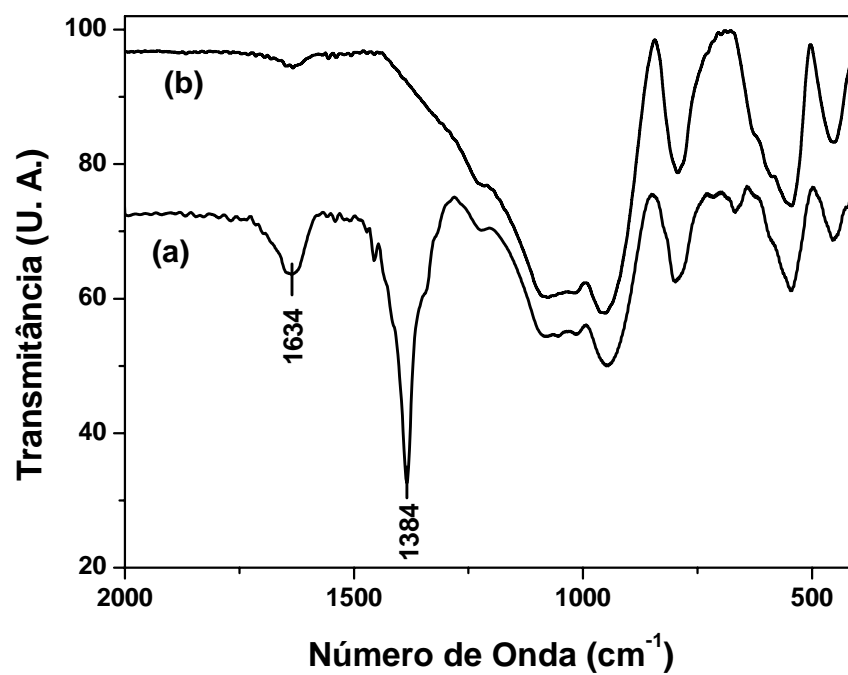


Figura 4.57 – Espectros de infravermelho da amostra 9FeHZ5. (a) não calcinada (b) calcinada.

#### 4.1.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias de varredura da zeólita HZSM-12 ampliadas 2.500 e 20.000 vezes são mostradas nas Figuras 4.58 e 4.59. Estas imagens indicam que a HZSM-12 é formada pelo aglomerado de cristais na forma de bastonetes medido cerca de 2  $\mu\text{m}$ .

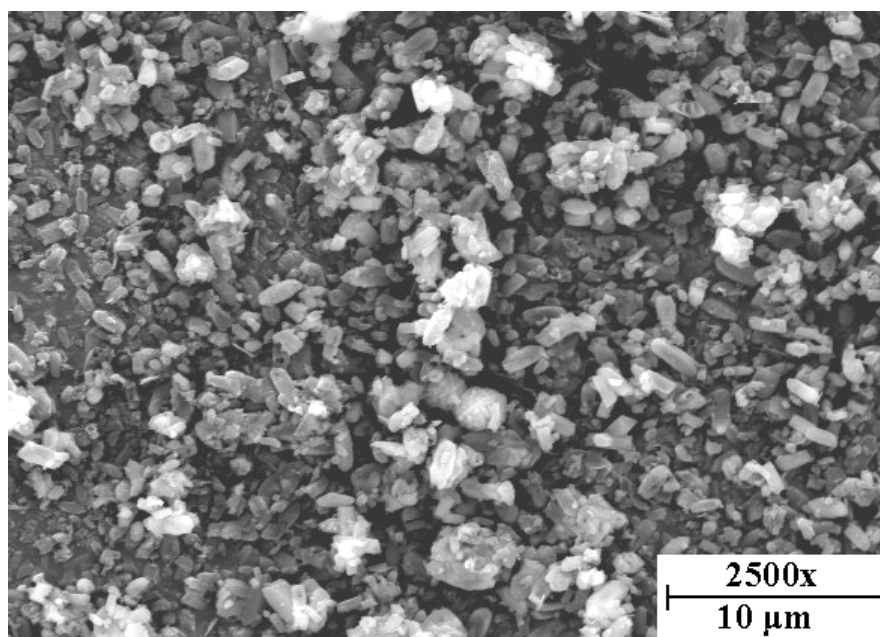


Figura 4.58 – Micrografia de varredura da zeólita HZSM-12 com ampliação de 2500 vezes.

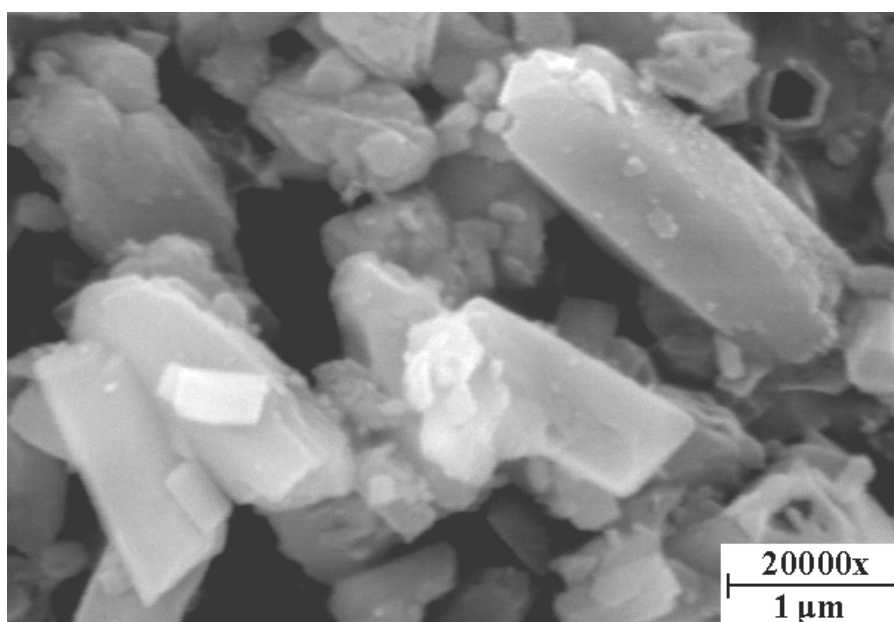


Figura 4.59 – Micrografia de varredura da zeólita HZSM-12 com ampliação de 20000 vezes.

A micrografia de varredura da zeólita HZSM-5 ampliada 350 vezes é mostrada na Figura 4.60. Esta imagem indica que a HZSM-5 é formada por partículas esféricas com diâmetros relativamente regulares medindo aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . Uma micrografia ampliada 3.600 vezes de uma partícula individual (Figura 4.57) mostra que dentro destas micro-esferas há cristais bem formados da zeólita ZSM-5.

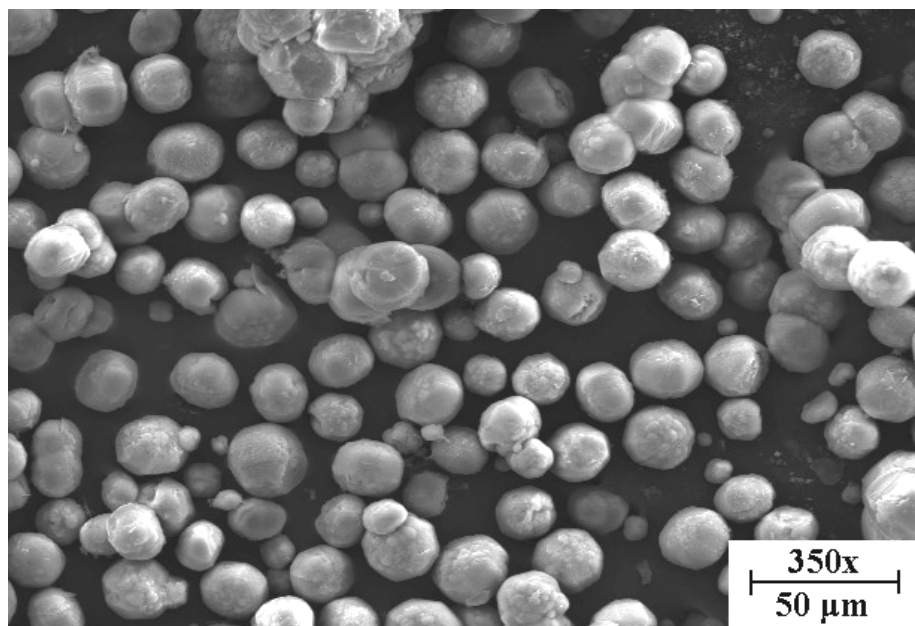


Figura 4.60 – Micrografia de varredura da zeólita HZSM-5 com ampliação de 350 vezes.

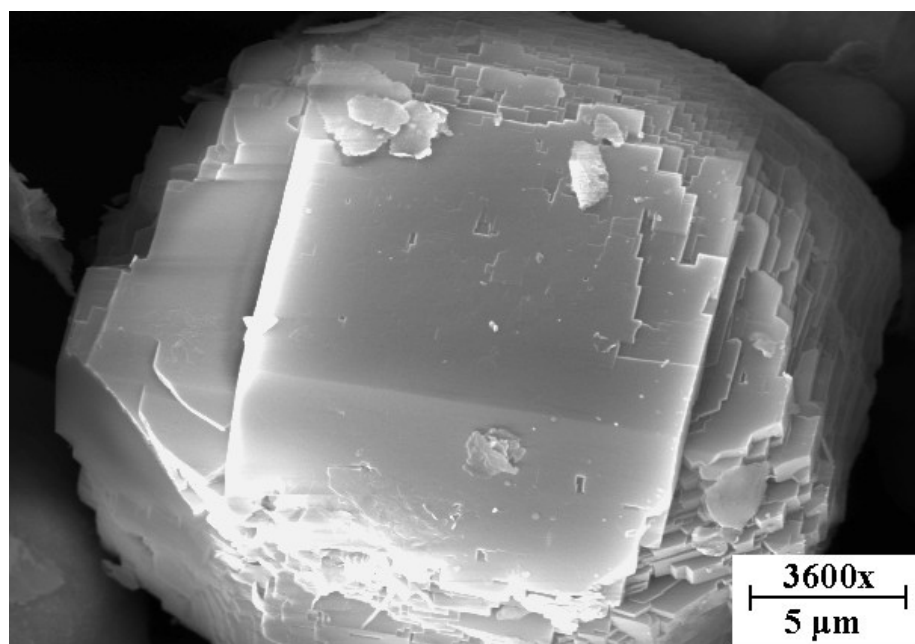


Figura 4.61 – Micrografia de varredura da zeólita HZSM-5 com ampliação de 3600 vezes.



As Figuras 4.62 e 4.63 mostram uma partícula de zeólita HZSM-5 impregnada com 9% de cobalto, onde se observa pequenas partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositadas sobre a superfície do cristalito. Estas partículas são relativamente grandes (cerca de  $0,2 \mu\text{m}$ ) e só foram observadas em alguns cristalitos contendo planos bem definidos.

Nas amostras impregnadas com ferro e misturas de cobalto e ferro sobre a zeólita HZSM-5 não foi possível identificar partículas referentes à fase metálica. A única diferença entre as micrografias do suporte puro e a contendo metais foi à dificuldade em se ajustar o foco das imagens em grandes ampliações, devido à presença dos óxidos de cobalto e ferro na superfície das partículas da zeólita. Desse modo, torna-se evidente que as partículas dos óxidos são muito pequenas para serem visualizadas neste tipo de análise.

No caso da zeólita HZSM-12, que é formada por aglomerados de pequenos cristalitos não foi possível identificar partículas referentes aos óxidos de cobalto e/ou ferro sobre a zeólita, nem mesmo na amostra contendo apenas cobalto. Novamente, os materiais contendo óxidos de cobalto e/ou ferro apresentaram problemas de foco, nas imagens com grandes ampliações, dificultando a visualização nítida da superfície dos cristalitos da zeólita.

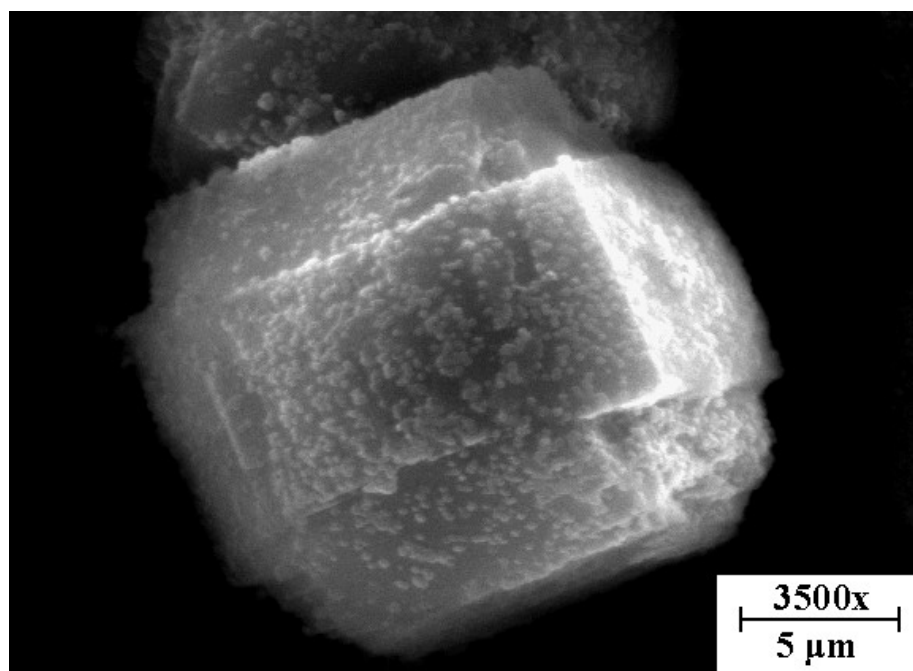


Figura 4.62 – Micrografia de varredura da amostra 9CoHZ5, com ampliação de 3500 vezes, mostrando os pequenos cristalitos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

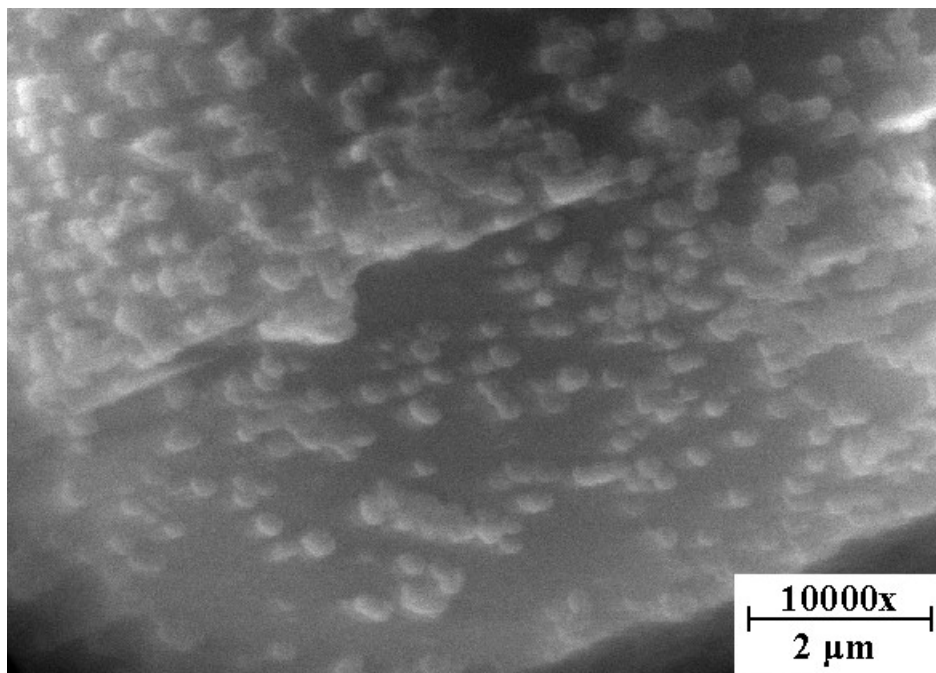
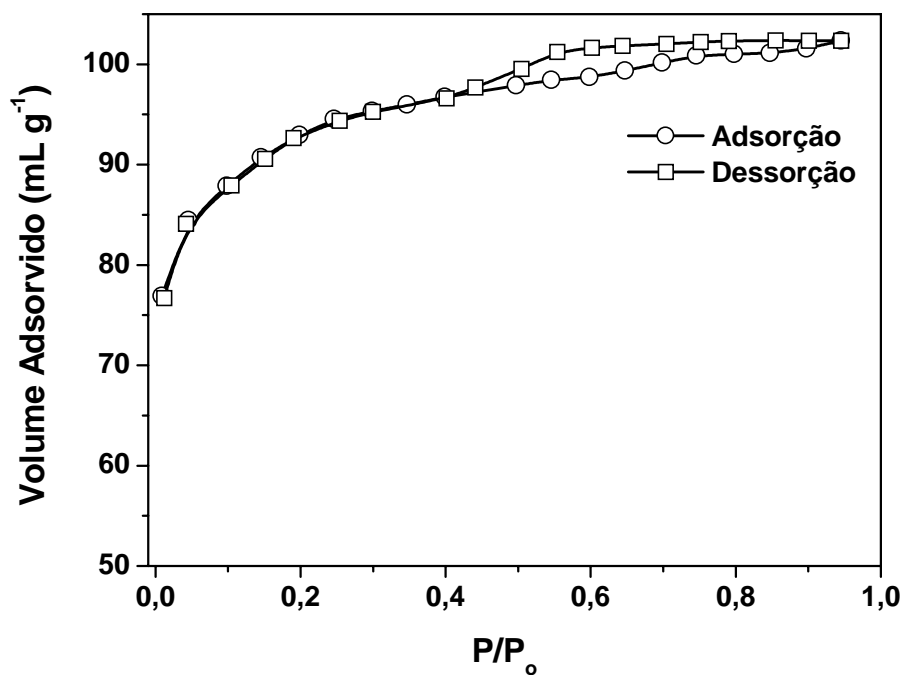
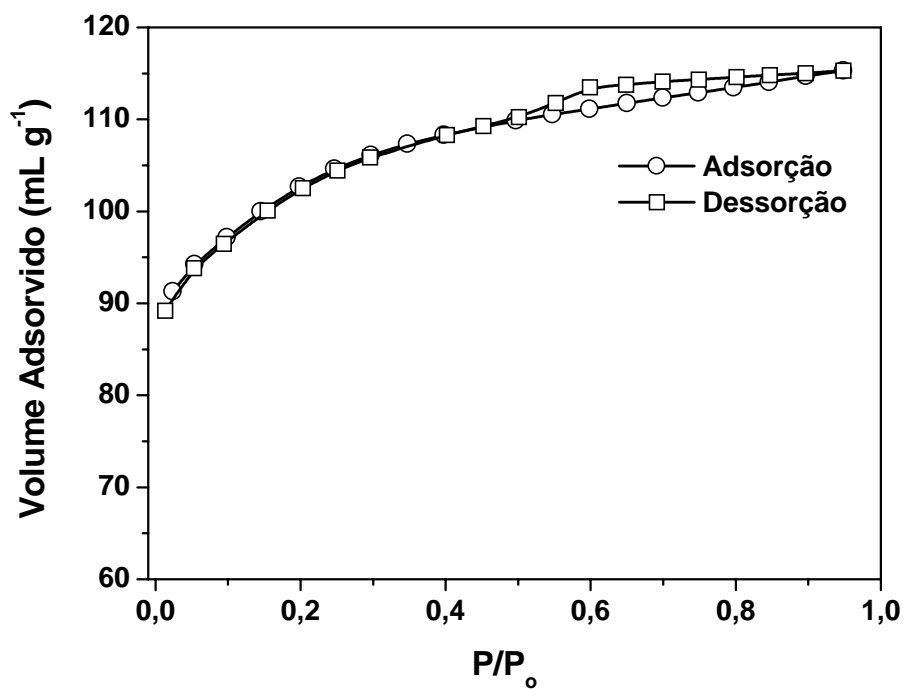


Figura 4.63 – Micrografia de varredura da amostra 9CoHZ5, com ampliação de 10.000 vezes, mostrando cristалitos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre a superfície do suporte.

#### 4.1.7 - Determinação da Área Superficial

As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 são mostradas nas Figuras 4.64 e 4.65. A partir destas análises, foram determinadas a área superficial dos suportes utilizando-se o método de BET na faixa de  $P/P_0$  de 0,01 a 0,30, conforme indicado na Tabela 4.10. O valor da área superficial da zeólita HZSM-12 sintetizada neste trabalho, está muito próximo ao relatado na literatura por Gopal et al. (2001) para uma zeólita ZSM-12 de composição similar. No caso da zeólita HZSM-5, a área superficial foi similar à relatada por Kinger et al. (2000) para uma zeólita HZSM-5 com razão Si/Al = 26.

Os dados de adsorção de  $\text{N}_2$  foram tratados de acordo com o método t-plot (De Boer et al., 1966), conforme mostrado nas Figuras 4.66 e 4.67. A partir da reta de ajuste do modelo foram obtidos o volume microporoso e a área externa das zeólitas (Tabela 4.10).

Figura 4.64 – Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K do suporte HZSM-12.Figura 4.65 – Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K do suporte HZSM-5.

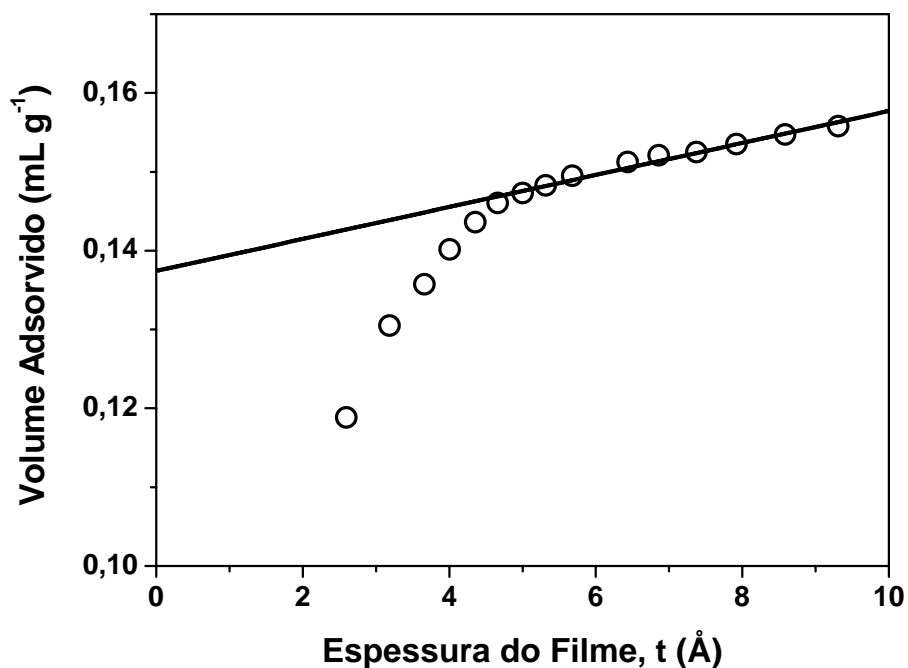


Figura 4.66 – Ajuste dos dados de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K do suporte HZSM-12 ao modelo t-plot de Boer et al. (1966).

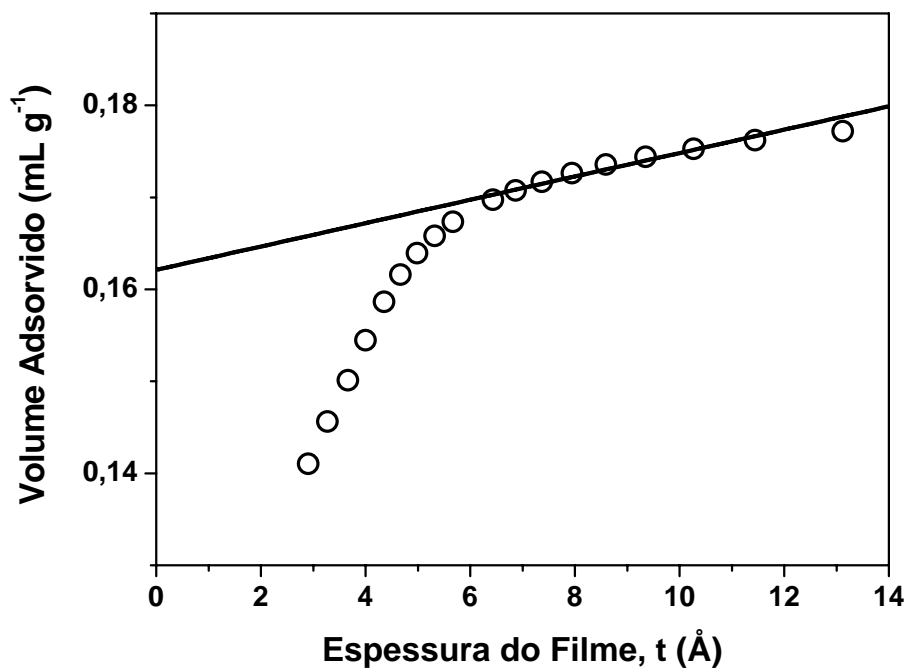


Figura 4.67 – Ajuste dos dados de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K do suporte HZSM-5 ao modelo t-plot de Boer et al. (1966).

Tabela 4.10 – Principais dados obtidos das análises de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos suportes HZSM-12 e HZSM-5.

Amostra	Área Superficial Total (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		Volume dos Microporos (mL g <sup>-1</sup> )
		Externa (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Interna (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
HZSM-12	297	26	271	0,13
HZSM-5	343	13	330	0,16

A área externa da zeólita HZSM-12 foi muito maior que a da HZSM-5, apesar de as análises granulométricas indicarem que estes materiais são formados por partículas de diâmetros médios muito próximos. Esta aparente contradição pode ser explicada analisando-se a geometria das partículas obtidas por MEV (Figuras 4.54 a 4.57). Enquanto que a zeólita HZSM-5 é formada por partículas, praticamente, esféricas de grandes dimensões que apresentam pequena relação entre a área externa e o volume da partícula. Na zeólita HZSM-12, as partículas são formadas por aglomerados de pequenos cristalitos contendo diversos espaços vazios, que claramente possuem uma maior relação entre a área externa e o volume da partícula.

Os volumes microporosos das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 determinados pelo método t-plot apresentam valores próximos aos relatados na literatura, que são de 0,11 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para a ZSM-12 (Guil et al., 1998) e de 0,16 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para a ZSM-5 (Marturano, et al., 2000)

As Tabelas 4.11 e 4.12 indicam os valores de área superficial dos materiais impregnados com cobalto e/ou ferro sobre as zeólitas HZSM-12 e HZSM-5, respectivamente. Independentemente do suporte, os materiais contendo metais apresentaram uma redução na área superficial. Os dois principais motivos desta diminuição são: (i) bloqueio dos poros da zeólita pelos óxidos de cobalto e/ou ferro formados pela decomposição dos sais impregnados; (ii) diminuição da quantidade de zeólita na amostra, pois cerca de 12% da massa dos catalisadores contendo metais é formada pelos óxidos de cobalto e/ou ferro que possuem uma área superficial muito mais baixa que as zeólitas, conforme indicado na Tabela 4.13.

Os valores das áreas superficiais dos óxidos de cobalto e ferro puros encontrados na literatura indicam que o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta a maior área superficial entre os óxidos de Co e Fe. Os catalisadores contendo apenas ferro (amostras 9FeHZ12 e 9FeHZ5) apresentaram a formação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície, mas exibiram a maior redução na área superficial entre

todos os catalisadores sintetizados. Estes resultados evidenciam que o bloqueio dos poros das zeólitas nestas amostras é o fator que mais contribui para a diminuição da área superficial após a impregnação do metal.

Tabela 4.11 – Dados de área superficial determinada pelo método de BET para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial BET (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Razão <math>A_{\text{cat}}/A_{\text{sup.}}</math> (%)</b>
HZ12	297	--
9CoHZ12	292	98
6Co3FeHZ12	251	85
4,5Co4,5FeHZ12	261	88
3Co6FeHZ12	230	77
9FeHZ12	223	75

Tabela 4.12 – Dados de área superficial determinada pelo método de BET para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial BET (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Razão <math>A_{\text{cat}}/A_{\text{sup.}}</math> (%)</b>
HZ5	343	--
9CoHZ5	303	88
6Co3FeHZ5	320	93
4,5Co4,5FeHZ5	330	96
3Co6FeHZ5	324	94
9FeHZ5	266	78

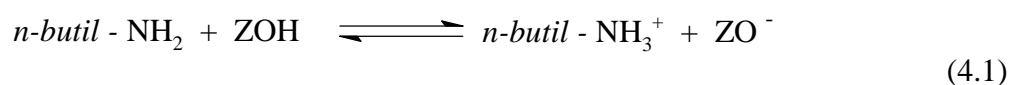
Tabela 4.13 – Valores das áreas superficiais relatados na literatura para os principais óxidos de cobalto e ferro.

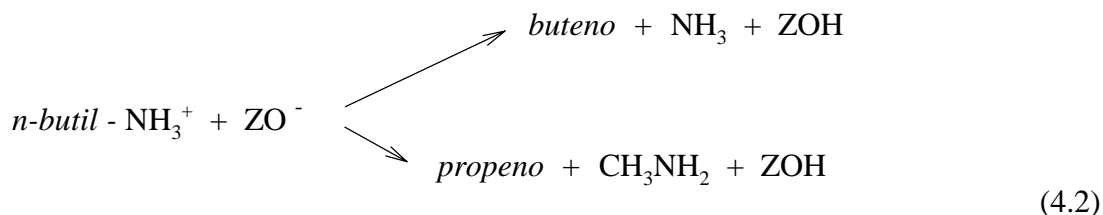
Amostra	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referência
CoO	8	Tiernan, et al. (2001a).
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	23	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	Tiernan, et al. (2001b).
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	

#### 4.1.8 - Medidas de Acidez Superficial

As curvas TG/DTG de dessorção de n-butilamina das amostras das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 são mostradas nas Figuras 4.68 e 4.69. Estas curvas mostram dois eventos principais: O primeiro (I) na faixa de temperatura de 100 a 330 °C, corresponde a dessorção de n-butilamina fisissorvida dentro dos poros das zeólitas. O segundo (II), na faixa de 330 a 570 °C para HZSM-12 e 330 a 530 °C para HZSM-5, foi atribuído a dessorção de n-butilamina adsorvida quimicamente sobre os sítios ácidos de Brønsted da zeólita.

Os dados da literatura (Takahashi et al., 1976; Farneth & Gorte, 1995) sobre adsorção de aminas para caracterização da acidez superficial indicam que as moléculas de n-butilamina fisissorvida são dessorvidas intactas sem sofrer qualquer reação química, contudo a dessorção das moléculas de n-butilamina retidas nos sítios ácidos de Brønsted (adsorção química) ocorre através da decomposição do íon formado pela protonação da n-butilamina pelo sítio ácido, conforme indicado nas Equações 4.1 e 4.2, onde ZOH representa um sítio ácido de Brønsted da zeólita. Esta reação pode ocorrer de duas formas, uma similar a degradação de Hoffman, onde ocorre a ruptura da ligação C-N produzindo amônia e buteno (principal forma de decomposição) ou através da quebra da ligação C-C formando metilamina e propeno.





A curva DTG mostra que a dessorção da n-butilamina dos sítios ácidos de Brønsted (evento II) apresenta dois estágios de perda de massa, principalmente no caso da zeólita HZSM-5, contudo nós assumimos que estes estágios fazem parte de um único evento principal que a decomposição da amina protonada pelo sítio ácido. O surgimento de dois estágios durante a decomposição da n-butilamina adsorvida sobre um sítio ácido é, provavelmente, ocasionada pela readsorção dos fragmentos da decomposição, principalmente a amônia e a metilamina, os quais se dessorvem somente em maiores temperaturas originando o segundo pico na curva DTG.

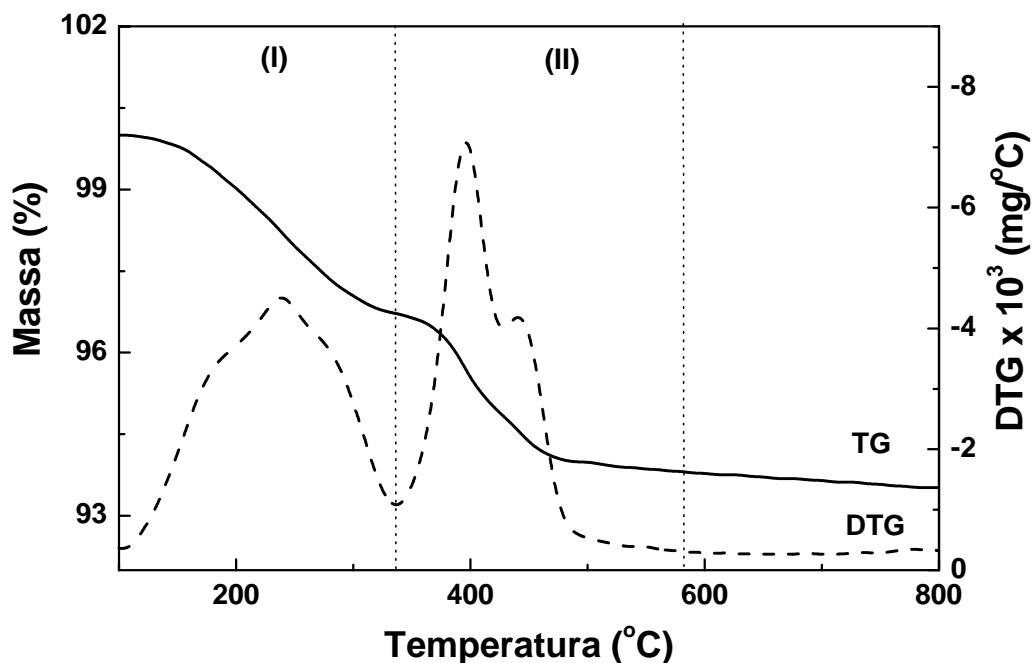


Figura 4.68 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra HZSM-12. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.



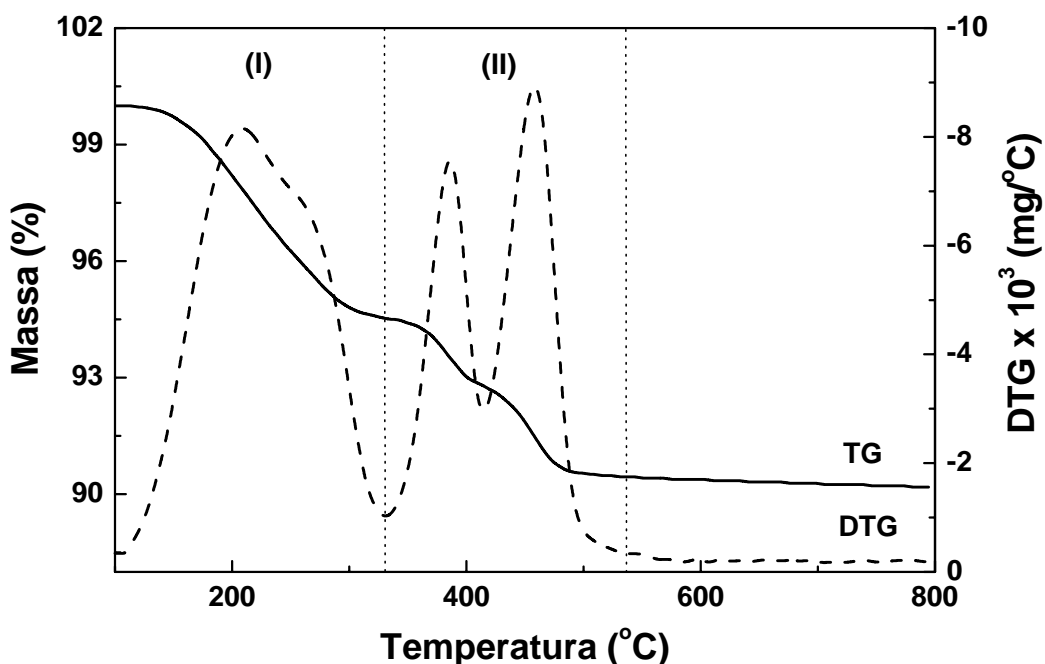


Figura 4.69 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra HZSM-5. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

As Figuras de 4.70 a 4.74 mostram as curvas TG/DTG de dessorção de n-butilamina dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12. De modo geral, estas curvas são similares a da HZSM-12 apresentando dois eventos principais de perda de massa que foram atribuídos a n-butilamina fisissorvida e adsorvida sobre os sítios ácidos de Brønsted, respectivamente. É importante relatar que em todas as amostras contendo metais houve uma redução do pico referente a dessorção da amina fisissorvida, indicando que os óxidos dos metais podem estar preenchendo parte dos poros responsáveis por este fenômeno.

A curva DTG da amostra 9CoHZ12 apresentou um segundo pico, bem distinto, em uma temperatura acima de 500 °C, o qual pode estar associado a sítios ácidos formados pela interação dos íons de cobalto com a estrutura da zeólita, possivelmente compensando a carga do alumínio. As curvas DTG das demais amostras são semelhantes a da HZSM-12, porém um pouco deslocadas para maiores temperaturas, podendo indicar que partículas de óxidos de cobalto e/ou ferro foram formadas dentro dos poros unidimensionais da zeólita HZSM-12 tornando-os mais estreitos, dificultando a difusão para fora dos poros dos fragmentos formados durante a decomposição da n-butilamina.

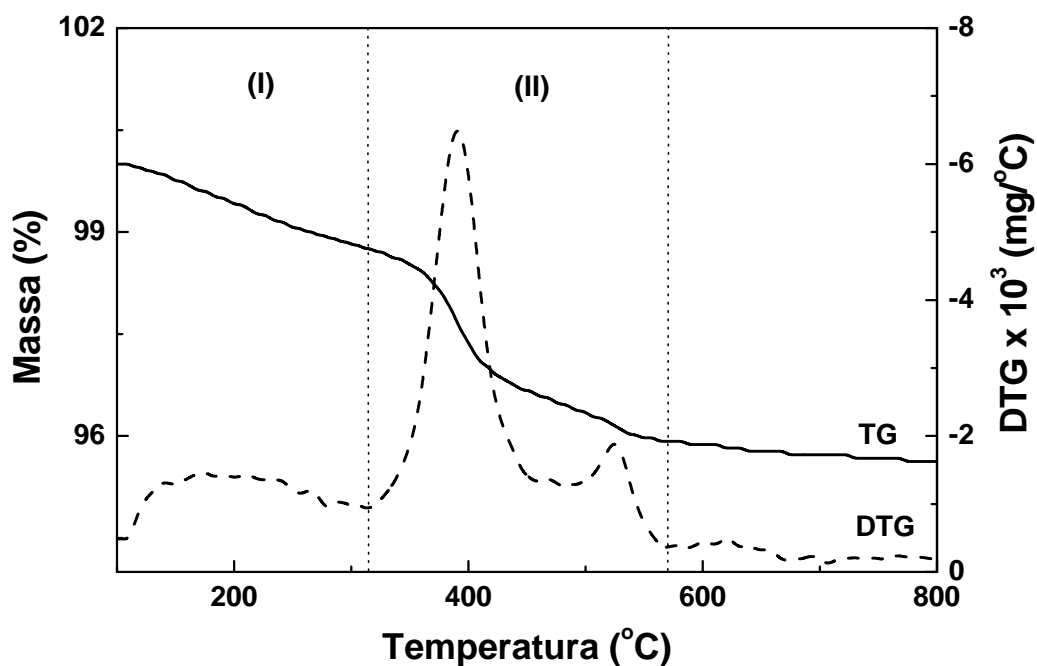


Figura 4.70 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 9CoHZ12. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

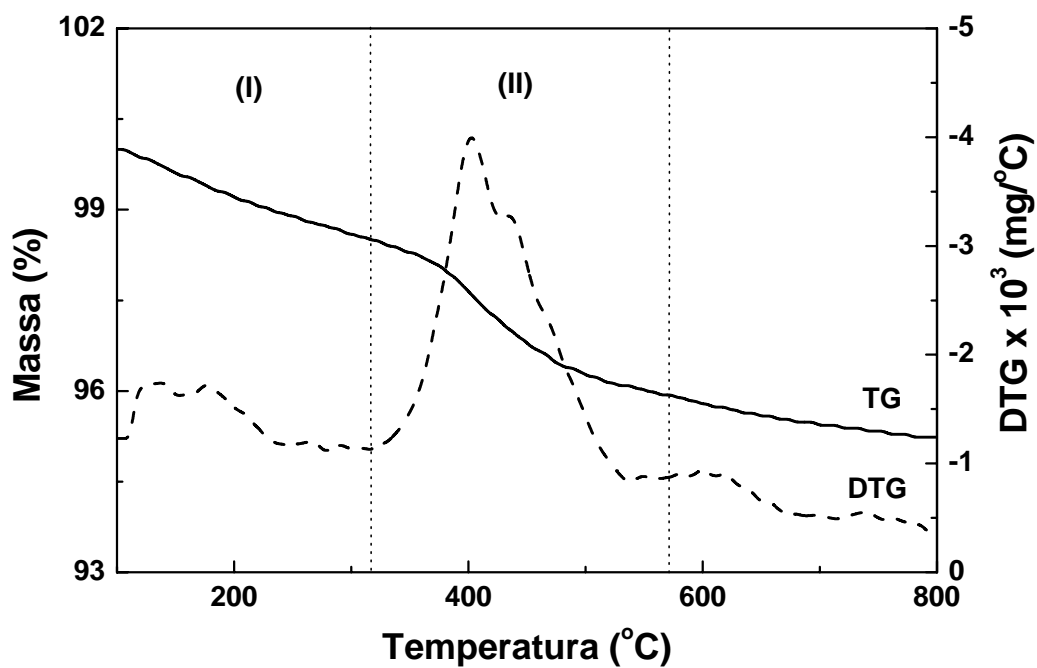


Figura 4.71 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 6Co3FeHZ12. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

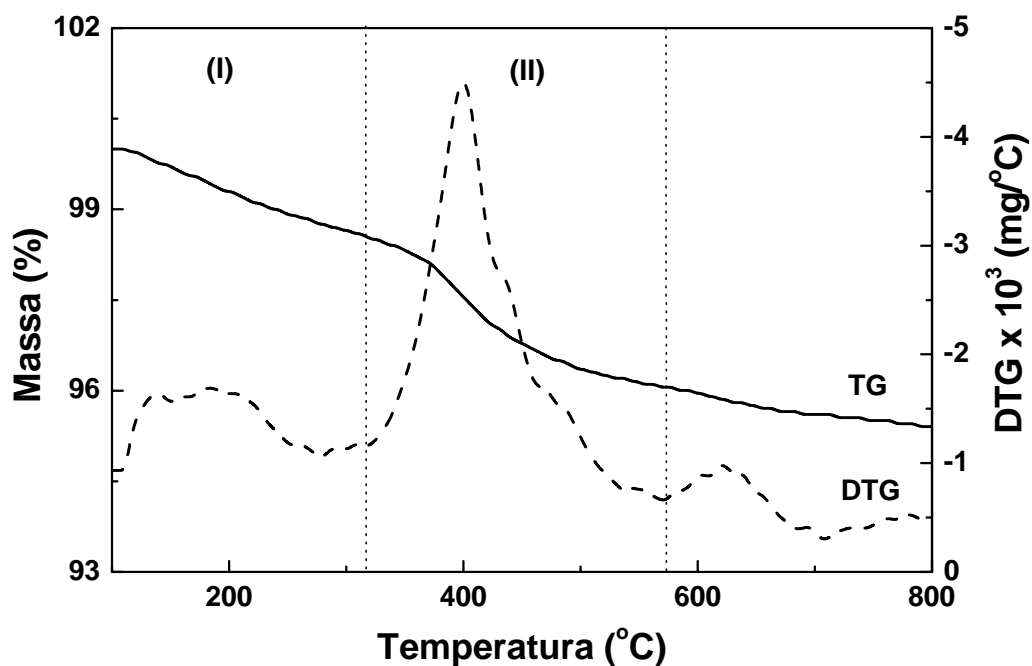


Figura 4.72 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 4,5Co4,5FeHZ12. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

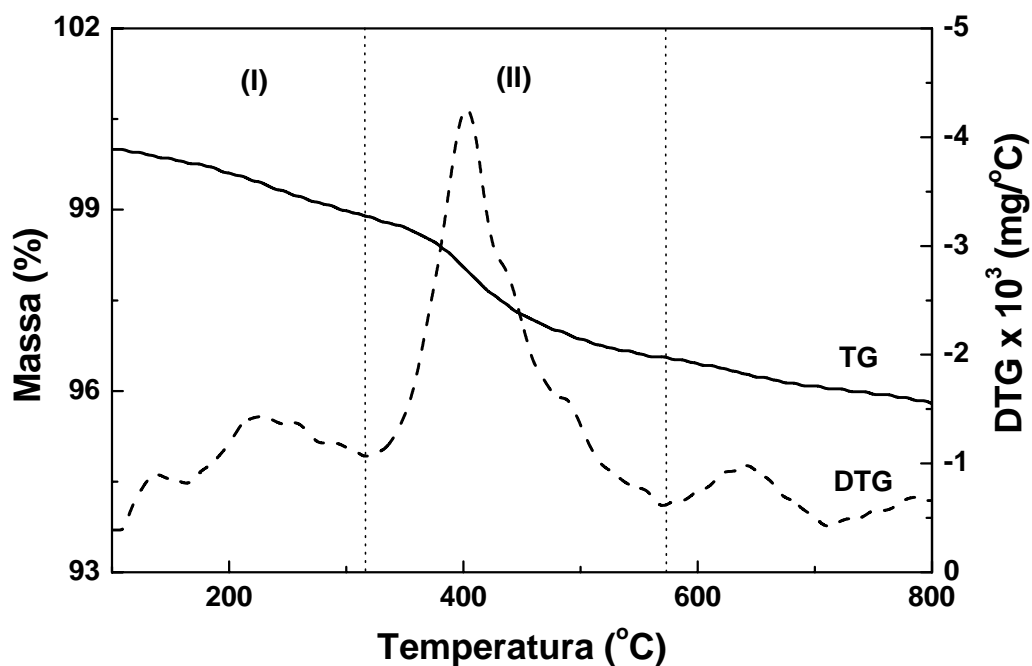


Figura 4.73 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 3Co6FeHZ12. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

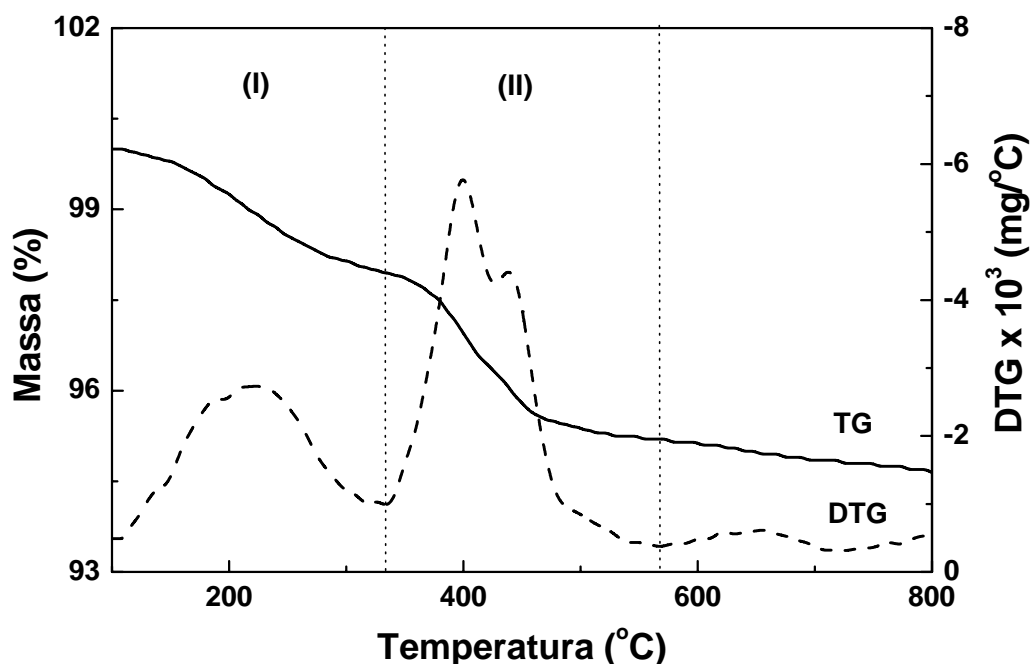


Figura 4.74 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 9FeHZ12. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

As faixas de temperaturas e os percentuais de perda de massa da dessorção de n-butilamina das amostras da zeólita HZSM-12 antes e após a impregnação dos metais Co e/ou Fe estão indicados na Tabela 4.14. Estes dados evidenciam que há uma redução considerável da quantidade de n-butilamina fisissorvida sobre os catalisadores contendo os metais. Possivelmente, estas moléculas estão interagindo com grupos silanóis terminais na superfície externa das zeólitas, os quais são parcialmente bloqueados após a impregnação dos metais, pelos óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formados na superfície.

A quantidade de amina retida nos sítios ácidos de Brönsted diminui levemente nas amostras contendo metais, isto pode ser explicado com base na quantidade de óxidos de Co e/ou Fe presentes nas amostras que corresponde à cerca de 12% da massa total do catalisador.

Tabela 4.14 – Quantificação dos eventos de perda de massa associados a dessorção da n-butilamina da zeólita HZSM-12 antes e após a impregnação de Co e Fe.

Amostra	Etapas de Perda de Massa				Perda Total (%)
	(I)		(II)		
	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)	
HZ12	100-330	3,4	330-570	3,2	6,6
9CoHZ12	100-315	1,3	315-573	3,1	4,4
6Co3FeHZ12	100-316	1,5	316-570	2,8	4,3
4,5Co4,5FeHZ12	100-317	1,5	317-573	2,7	4,2
3Co6FeHZ12	100-316	1,1	316-573	2,6	3,7
9FeHZ12	100-330	2,2	330-570	2,8	5,0

As Figuras de 4.75 a 4.79 mostram as curvas TG/DTG de dessorção de n-butilamina dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-5. Estas análises mostram um comportamento similar aos das amostras contendo metais suportados na zeólita HZSM-12, contudo as curvas DTG dos catalisadores suportados na HZSM-5 mostram que a decomposição da amina sobre os sítios ácidos de Brønsted ocorre em temperaturas idênticas as do suporte puro indicando que as partículas óxidos de cobalto e/ou ferro dentro dos poros não causaram problemas na difusão dos fragmentos da reação. A explicação para este fato pode está relacionada à estrutura cristalina da zeólita HZSM-5 que é formada por um sistema de poros tridimensionais contendo cavidades onde as partículas de óxidos podem se formar sem obstruir os poros da zeólita. No caso da obstrução de um poro por uma partícula de óxido, o sistema de canais tridimensionais da HZSM-5 permite a difusão por caminhos alternativos, sendo que isto não ocorre com a zeólita HZSM-12.

Comparando-se as curvas DTG destes catalisadores com as da HZSM-5 observa-se que apenas a amostra 9CoHZ5 mantém dois estágios distintos de perda de massa durante o evento de decomposição da n-butilamina protonada, que é um comportamento idêntico ao da amostra 9CoHZ12. De modo similar ao que ocorreu com os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12, houve uma redução no pico da DTG referente a n-butilamina fisissorvida.

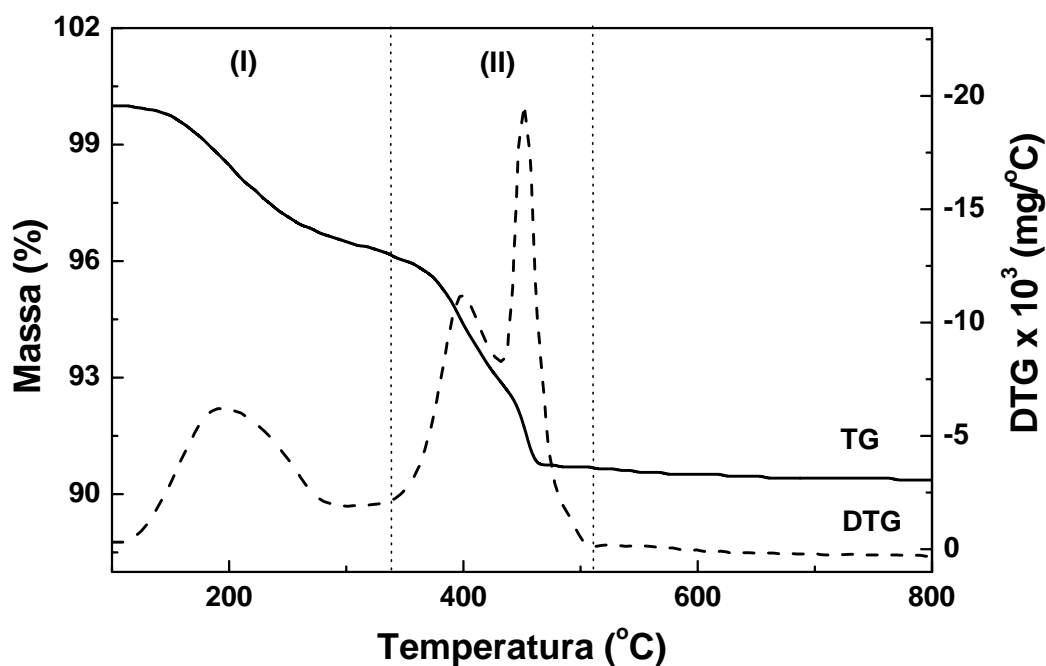


Figura 4.75 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 9CoHZ5. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

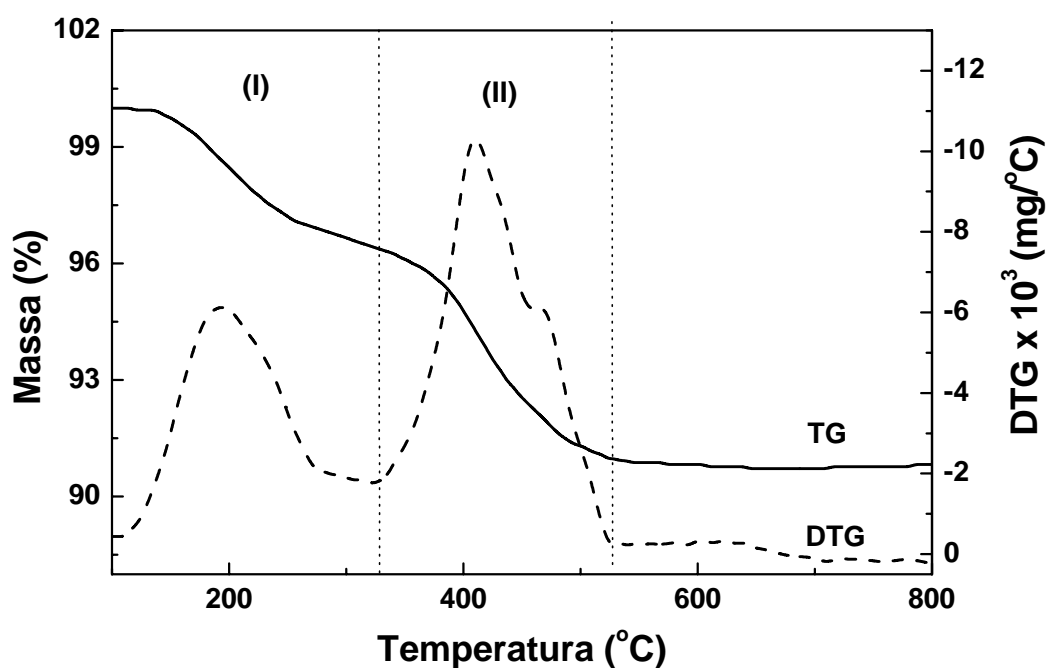


Figura 4.76 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 6Co<sub>3</sub>FeHZ5. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

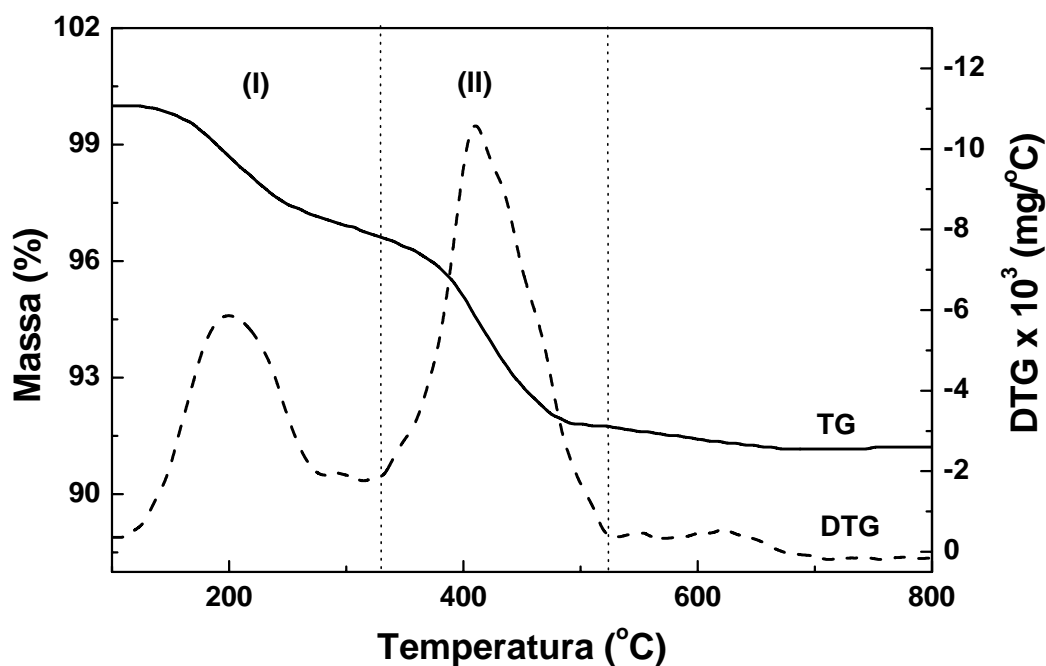


Figura 4.77 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 4,5Co4,5FeHZ5. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

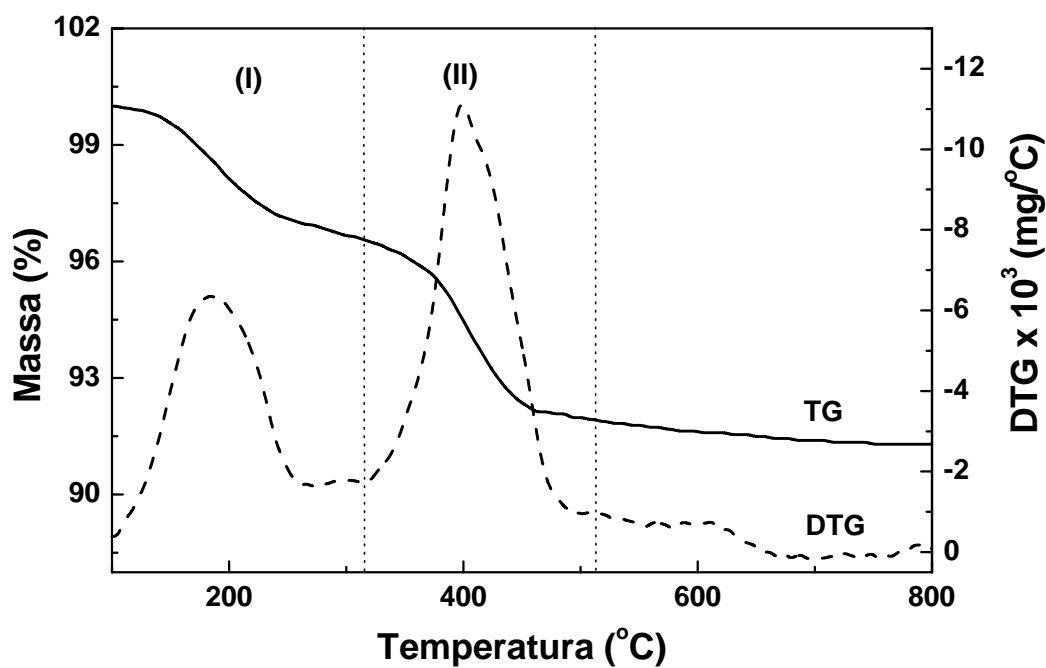


Figura 4.78 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 3Co6FeHZ5. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

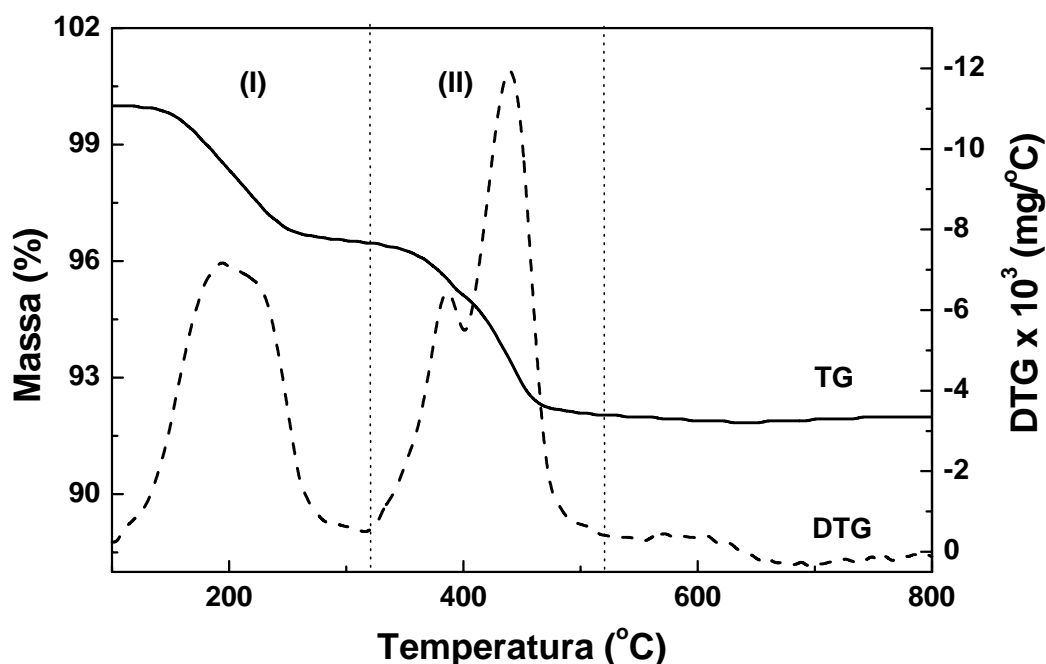


Figura 4.79 – Curva TG/DTG da dessorção de n-butilamina da amostra 9FeHZ5. Onde (I) adsorção física e (II) adsorção química sobre os sítios ácidos.

As faixas de temperaturas e os percentuais de perda de massa da dessorção de n-butilamina das amostras da zeólita HZSM-5 antes e após a impregnação dos metais Co e/ou Fe estão indicados na Tabela 4.15. Estes dados evidenciam que há uma redução da quantidade de n-butilamina fisissorvida sobre os catalisadores contendo os metais que pode ser explicada de maneira análoga ao caso da HZSM-12. Contudo, as quantidades de amina retida nos sítios ácidos de Brönsted para todas as amostras contendo metais foi maior do que a do suporte puro. Este aumento na acidez pode ser o resultados da interação dos óxidos dos metais com a estrutura da zeólita produzindo algum tipo de composto que contém sítios ácidos de Brönsted aumentando a acidez da zeólita.

A temperatura final de dessorção dos fragmentos resultantes da decomposição da n-butilamina protonada sobre os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 (ver Tabela 4.15) é cerca de 40 °C inferior aos suportados na HZSM-12. Isto ocorre, possivelmente, devido à relativa facilidade de difusão destes fragmentos dentro de sistema de poros tridimensionais da zeólita HZSM-5.



Tabela 4.15 – Quantificação dos eventos de perda de massa associados a dessorção da n-butilamina da zeólita HZSM-5 antes e após a impregnação de Co e Fe.

Amostra	Etapas de Perda de Massa				Perda Total (%)
	(I)		(II)		
	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)	
HZ5	100-330	6,1	330-540	4,6	10,7
9CoHZ5	100-330	4,0	340-520	5,7	9,6
6Co3FeHZ5	100-330	3,9	330-520	5,3	9,2
4,5Co4,5FeHZ5	100-330	3,8	330-520	5,2	9,0
3Co6FeHZ5	100-320	3,7	320-510	5,0	8,7
9FeHZ5	100-320	3,6	330-520	4,7	8,3

Na Tabela 4.16 estão indicadas as concentrações de sítios ácidos de Brönsted determinadas com base nos dados de composição química e em medidas de adsorção de n-butilamina. A característica mais importante destes dados é o aumento na razão entre o número de moléculas de aminas adsorvida e o número de sítios ácidos de Brönsted presente nas zeólitas contendo metais, principalmente no caso da HZSM-5. Marturano et al. (2000), mostrou que em zeólitas HZSM-5 trocadas com ferro, após a calcinação e rehidratação estes metais formam um complexo binuclear de Fe(III) que estão localizados em posições de troca iônica na zeólita compensando uma ou duas cargas da estrutura. Sendo que estes complexos possuem três hidroxilas quando estão compensando uma carga na estrutura ou quatro se estiverem compensando duas cargas, portanto eles aumentam o número de sítios ácidos de Brönsted na zeólita. Com base neste estudo é razoável supor que os catalisadores contendo cobalto também apresentam a formação destes complexos, o que explicaria o aumento da acidez das zeólitas impregnadas com Co e Fe.

Os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 apresentam apenas um pequeno aumento na acidez em relação ao suporte puro. Provavelmente devido a problemas relacionados à difusão, pois esta zeólita possui um sistema de poros unidimensionais sem cavidades e qualquer partícula de óxido que se forma dentro destes poros tendem a causar

alguma obstrução nos canais dificultando o acesso dos reagentes aos sítios ácidos dentro da estrutura.

No caso da zeólita HZSM-5 o aumento do número de sítios ácidos foi bem maior, chegando à cerca de 40% para a amostra 9CoHZ5. Isto pode está relacionado a maior concentração de sítios de troca iônica nesta zeólita (maior concentração de alumínio) e a presença de cavidades internas que permitem a formação dos complexos dos metais em posições de troca iônica sem causar problemas de bloqueio de poros.

Tabela 4.16 – Concentrações dos sítios ácidos de Brønsted determinadas por composição química e adsorção de n-butilamina.

Concentração de Metais	Concentração (mmol/g)					
	Suporte HZSM-12			Suporte HZSM-5		
	H <sup>+</sup>	n-butilamina	n-butil./H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	n-butilamina	n-butil./H <sup>+</sup>
Suporte	0,42	0,43	1,03	0,61	0,63	1,03
9% Co	0,37 <sup>a</sup>	0,42	1,13	0,54 <sup>a</sup>	0,77	1,43
6% Co 3% Fe	0,37 <sup>a</sup>	0,38	1,03	0,54 <sup>a</sup>	0,73	1,35
4,5% Co 4,5% Fe	0,37 <sup>a</sup>	0,37	1,00	0,54 <sup>a</sup>	0,71	1,31
3% Co 6%Fe	0,37 <sup>a</sup>	0,35	0,95	0,54 <sup>a</sup>	0,68	1,26
9% Fe	0,37 <sup>a</sup>	0,39	1,05	0,54 <sup>a</sup>	0,64	1,19

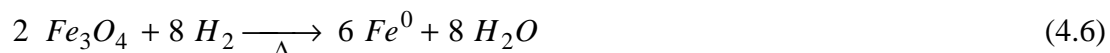
<sup>a</sup>Concentração de sítios ácidos correspondentes apenas ao suporte descontando as quantidades de óxidos de Co e/ou Fe presente no catalisador

#### 4.1.9 - Redução à Temperatura Programada

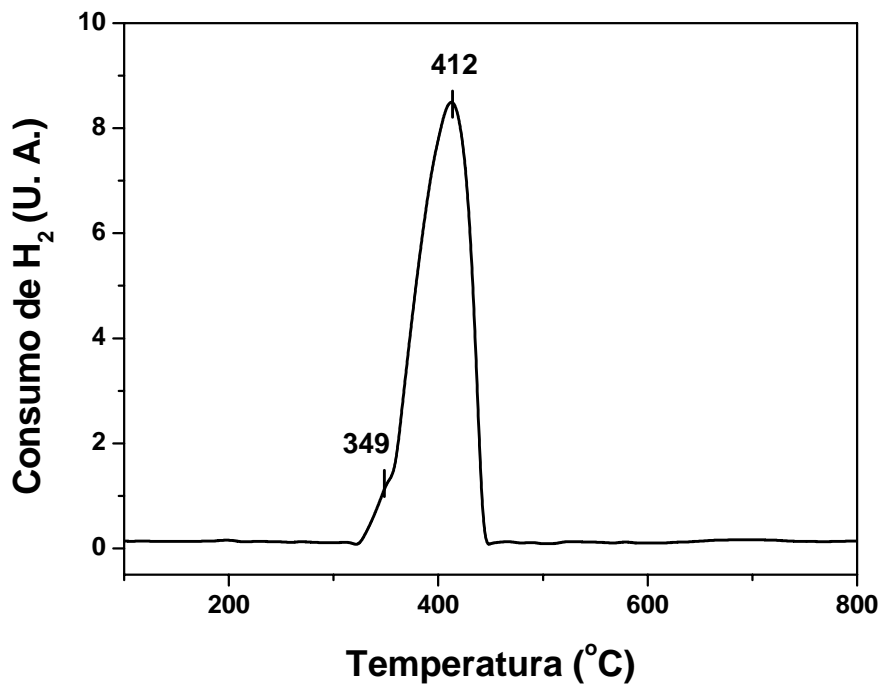
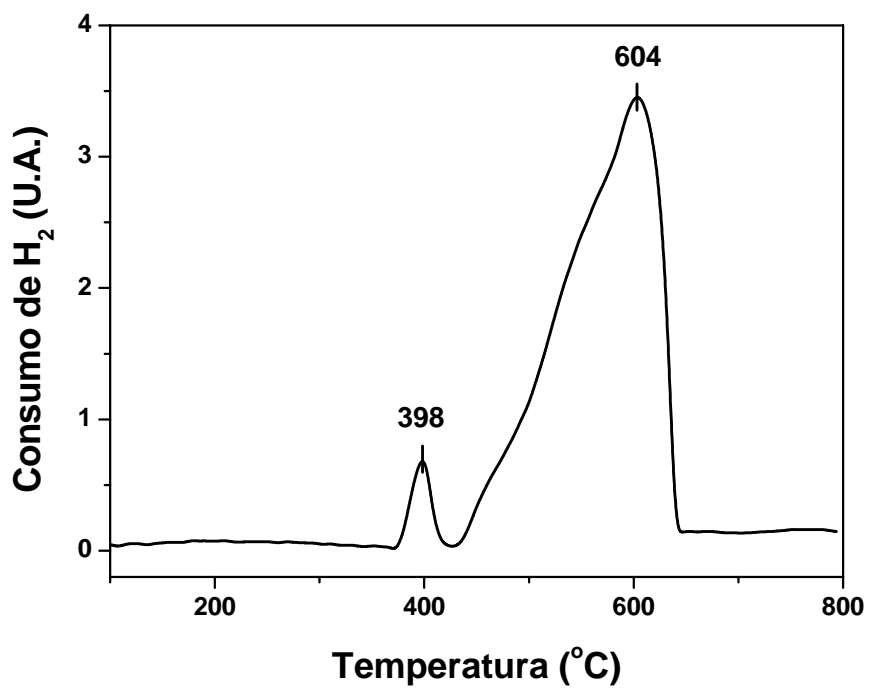
As análises de redução à temperatura programada (RTP) do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e do óxido de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  são mostradas nas Figuras 4.80 e 4.81. A curva de RTP do óxido de cobalto apresenta um pico a 412 °C com ombro no lado esquerdo em 349 °C, estes dois estágios de redução, de acordo com dados da literatura (Tiernan, et al., 2001a) indicam que a redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ocorre em duas etapas, inicialmente formando  $\text{CoO}$  e na segunda etapa o  $\text{Co}$  metálico, conforme mostrado nas Equações 4.3 e 4.4. O consumo de hidrogênio na primeira etapa é de cerca de 25% do total.



A curva de RTP do óxido de ferro apresenta dois picos um a 398 °C e o segundo a 604 °C, indicando que a redução do óxido de ferro também ocorre em dois estágios, os quais segundo dados da literatura (Tiernan et al., 2001b) correspondem a redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e subsequente redução do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recém-formado para o  $\text{Fe}$  metálico, conforme as Equações 4.5 e 4.6. É importante notar que o consumo de hidrogênio na primeira etapa da redução é de somente 11,11% do total requerido para a redução completa do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Comparando-se as curvas de RTP dos óxidos de cobalto e de ferro observa-se que a redução completa do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ocorre em uma temperatura cerca de 200 °C menor do que a do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , indicando que os íons de cobalto se reduzem mais facilmente que os de ferro.

Figura 4.80 – Perfil de redução à temperatura programada do óxido de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.Figura 4.81 – Perfil de redução à temperatura programada do óxido de ferro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As Figuras de 4.82 a 4.86 mostram os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12 e as Figuras de 4.87 a 4.91 as análises de RTP das amostras suportadas na zeólita HZSM-5. Os perfis de redução das amostras contendo apenas cobalto, independentemente da zeólita empregada como suporte, são similares aos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , indicando que há pouca interação do cobalto com a superfície do suporte. No caso das amostras contendo apenas ferro (9FeHZ12 e 9FeHZ5), os perfis de RTP apresentam-se semelhantes aos do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , porém o segundo estágio de redução está bastante deslocado para altas temperaturas, indicando que este metal tem uma maior interação com o suporte do que o cobalto.

O padrão de redução dos catalisadores bimetálicos contendo ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 mostrou um comportamento intermediário entre os contendo somente um dos metais, mas foi possível identificar que a presença do cobalto (que se reduz mais facilmente que o ferro) ocasiona um deslocamento do pico de redução, associado ao óxido de ferro, para menores temperaturas. Isto indica que o cobalto pode atuar como catalisador na redução do ferro, possivelmente via a adsorção de moléculas de hidrogênio e subsequente dissociação para a produção de hidrogênio radicalar na superfície do suporte aumentando o grau de redução da amostra.

Os perfis de RTP dos catalisadores bimetálicos apresentaram apenas dois eventos principais de redução com temperaturas intermediárias entre as dos materiais contendo somente um dos metais, indicando que pode haver uma interação entre os átomos de cobalto e o ferro, formando provavelmente algum tipo de liga metálica após o processo de redução. Este comportamento foi similar para os catalisadores suportados tanto na zeólita HZSM-12 quanto na HZSM-5.

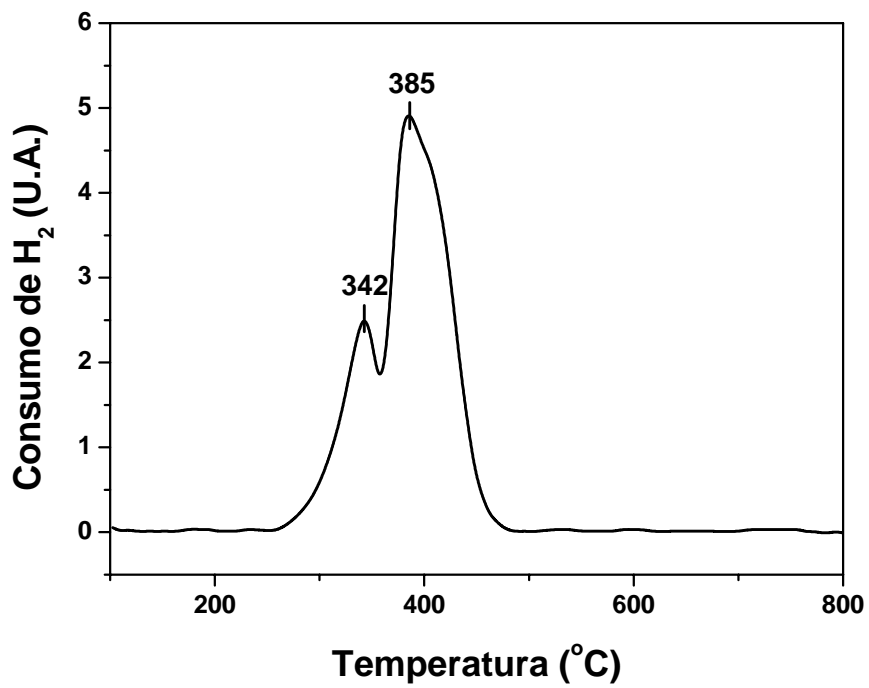


Figura 4.82 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 9CoHZ12.

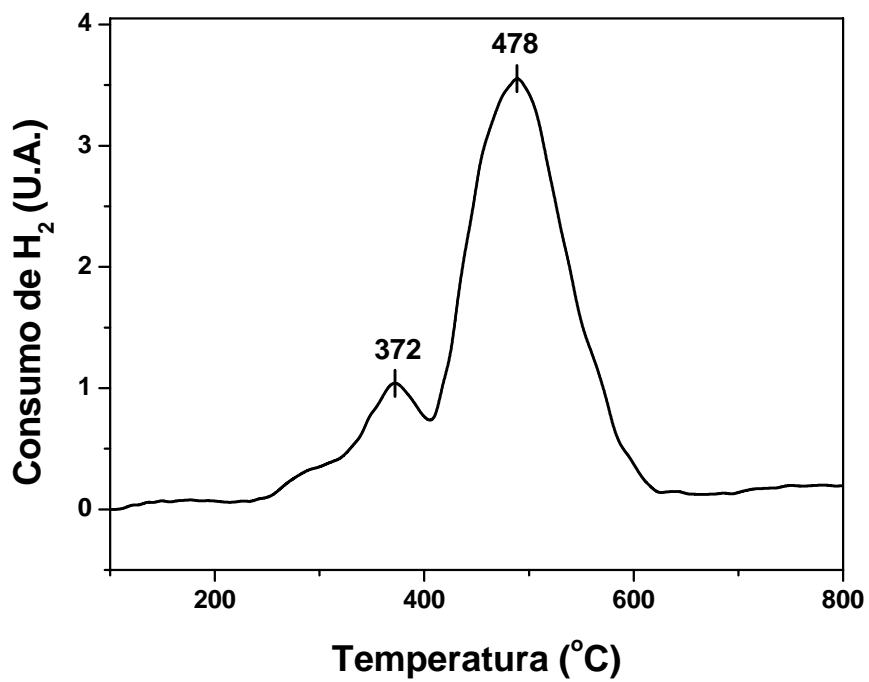


Figura 4.83 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 6Co3FeHZ12.

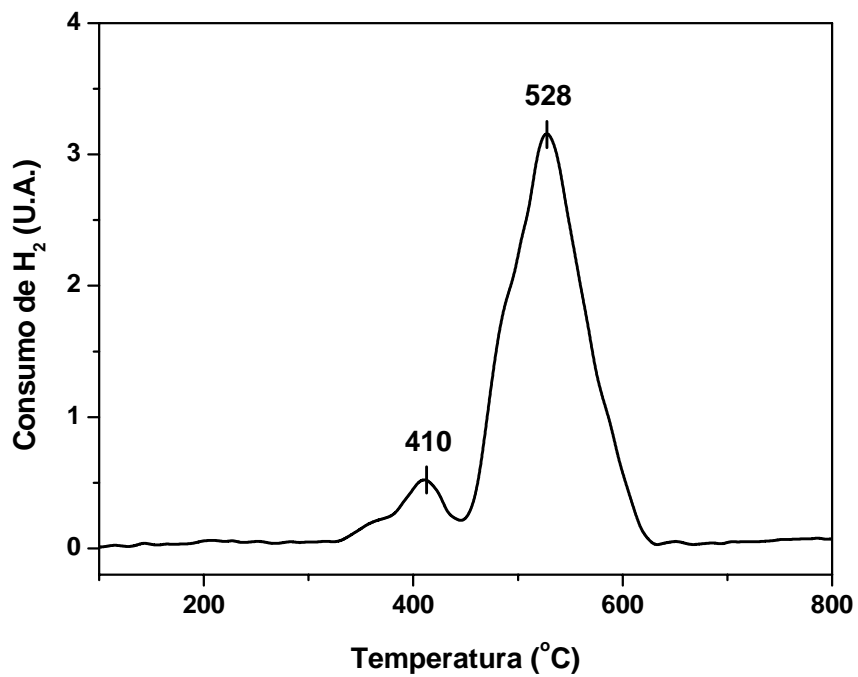


Figura 4.84 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 4,5Co4,5FeHZ12.

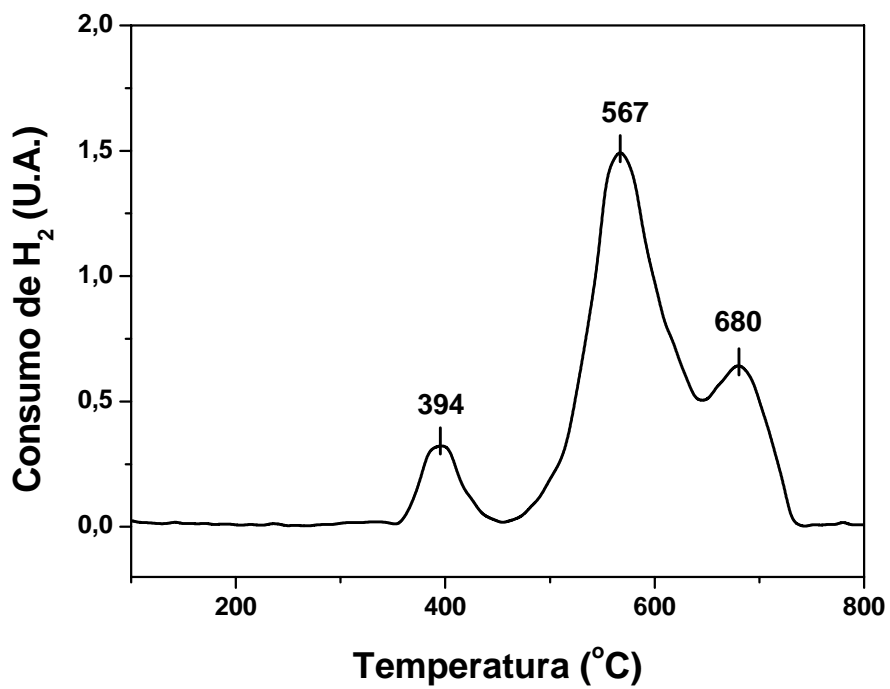


Figura 4.85 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 3Co6FeHZ12.

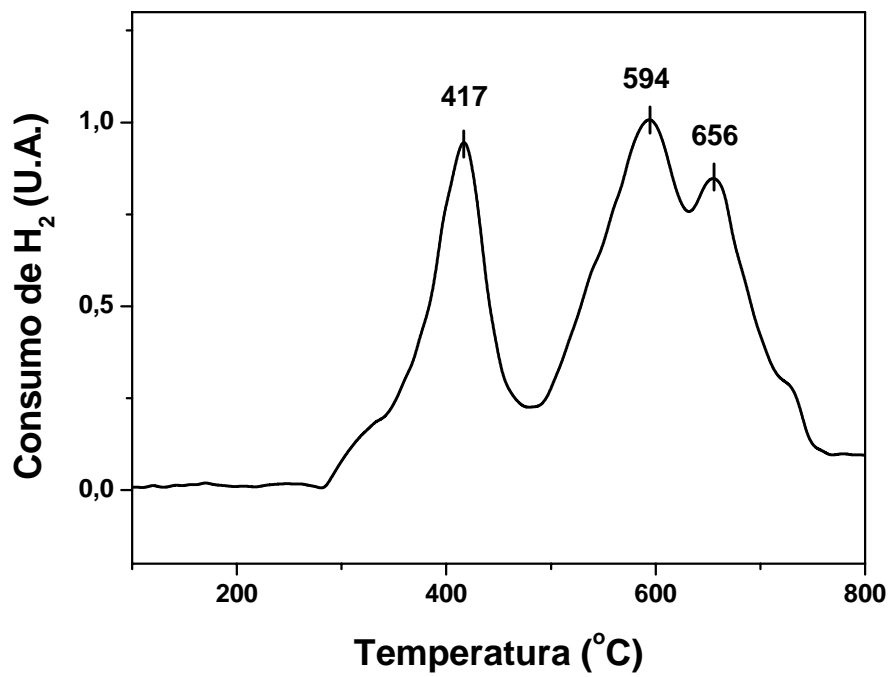


Figura 4.86 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 9FeHZ12.

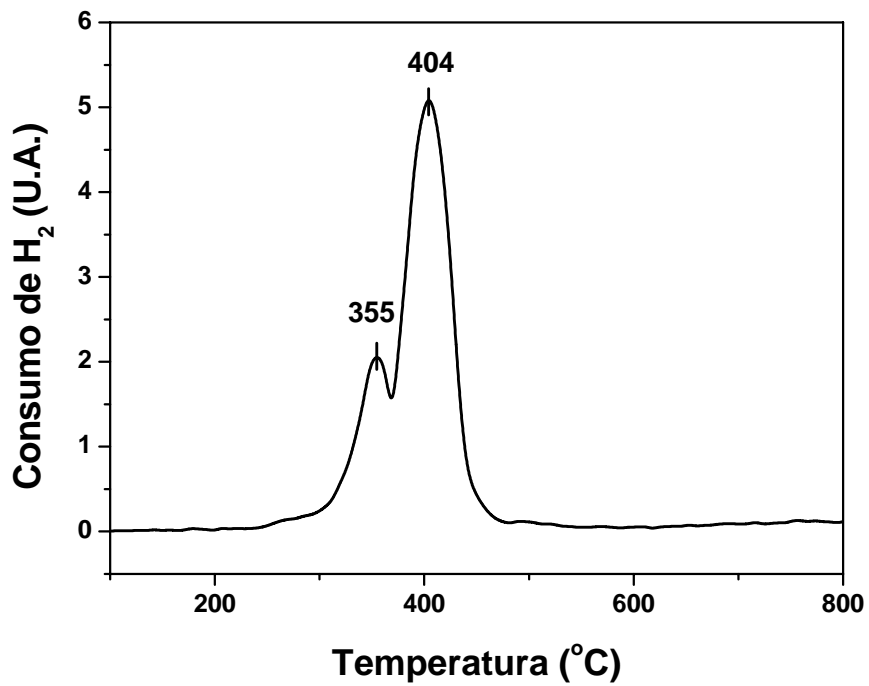
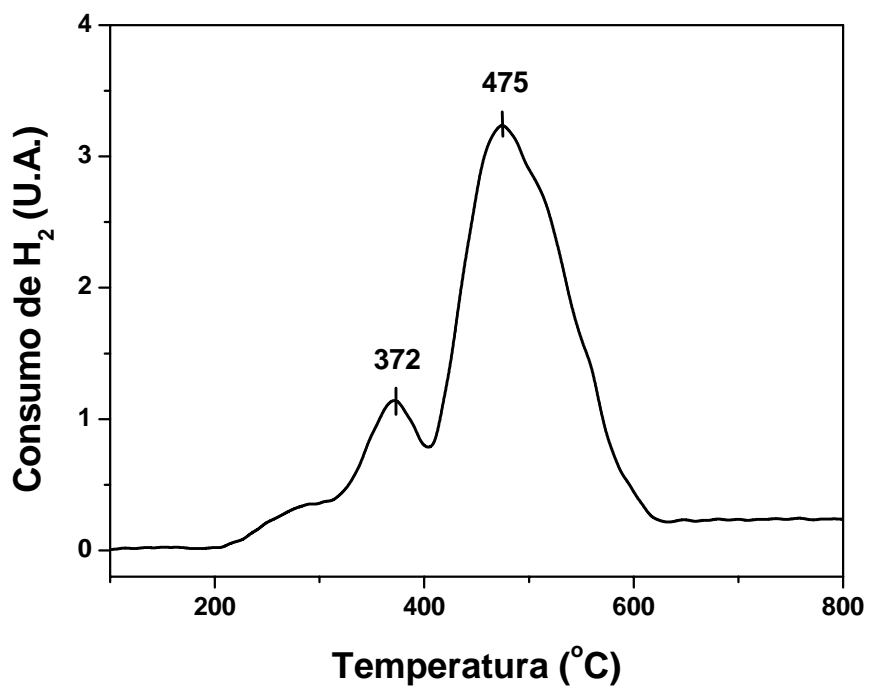
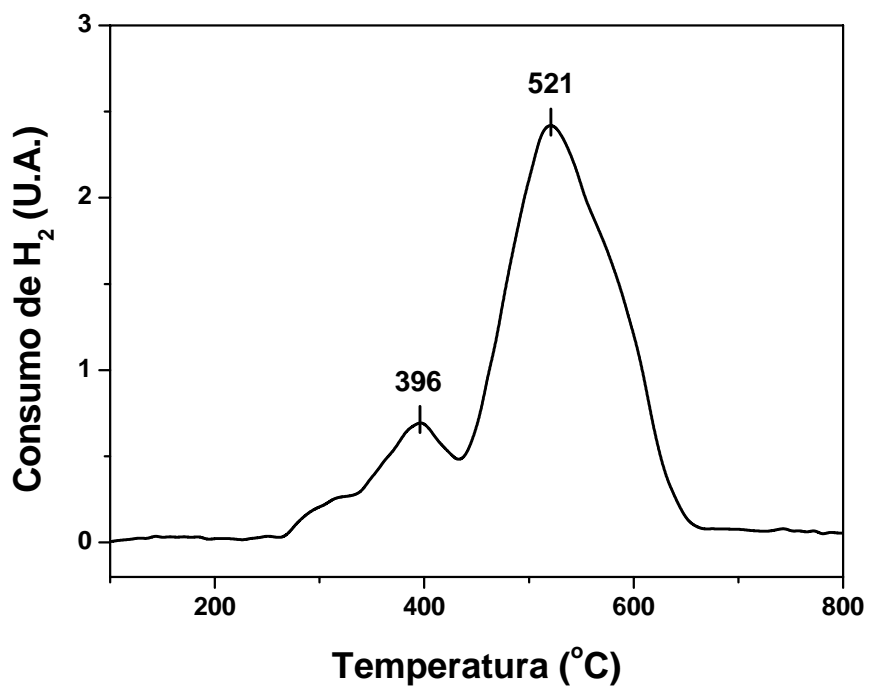


Figura 4.87 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 9CoHZ5.



Figura 4.88 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 6Co<sub>3</sub>FeHZ<sub>5</sub>.Figura 4.89 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 4,5Co<sub>4,5</sub>FeHZ<sub>5</sub>.

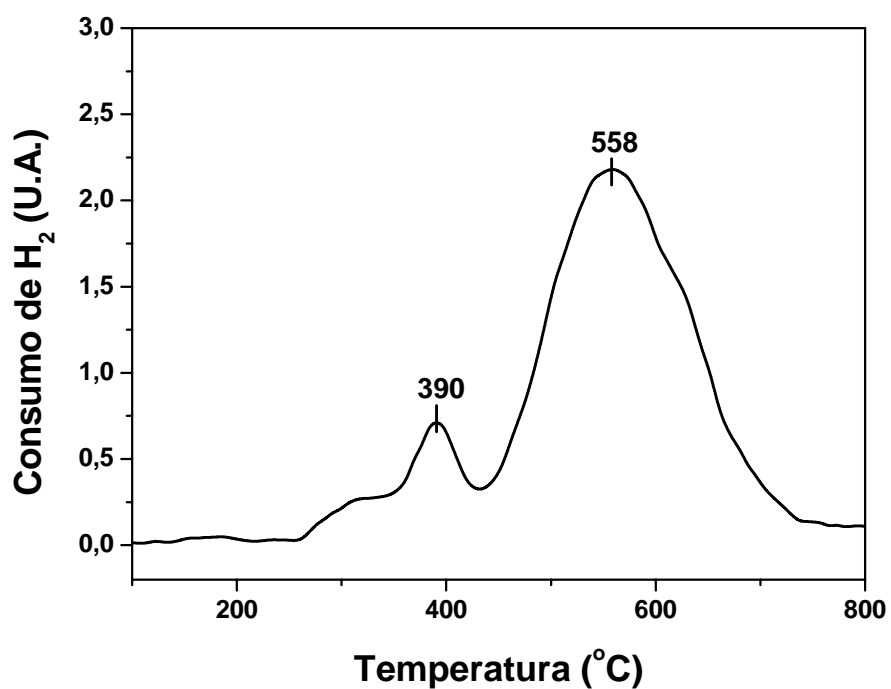


Figura 4.90 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 3Co6FeHZ5.

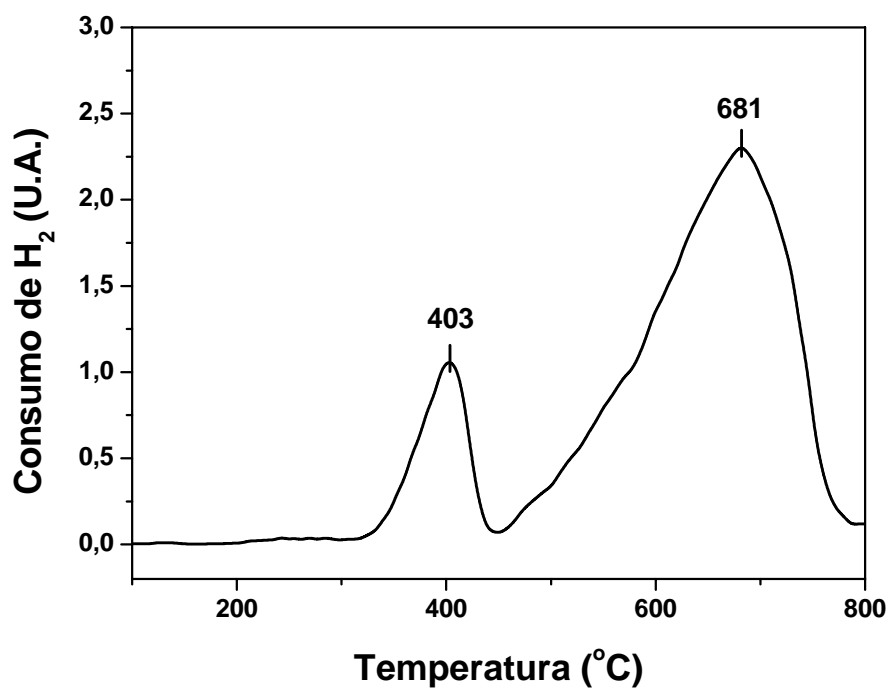


Figura 4.91 – Perfil de redução à temperatura programada da amostra 9FeHZ5.

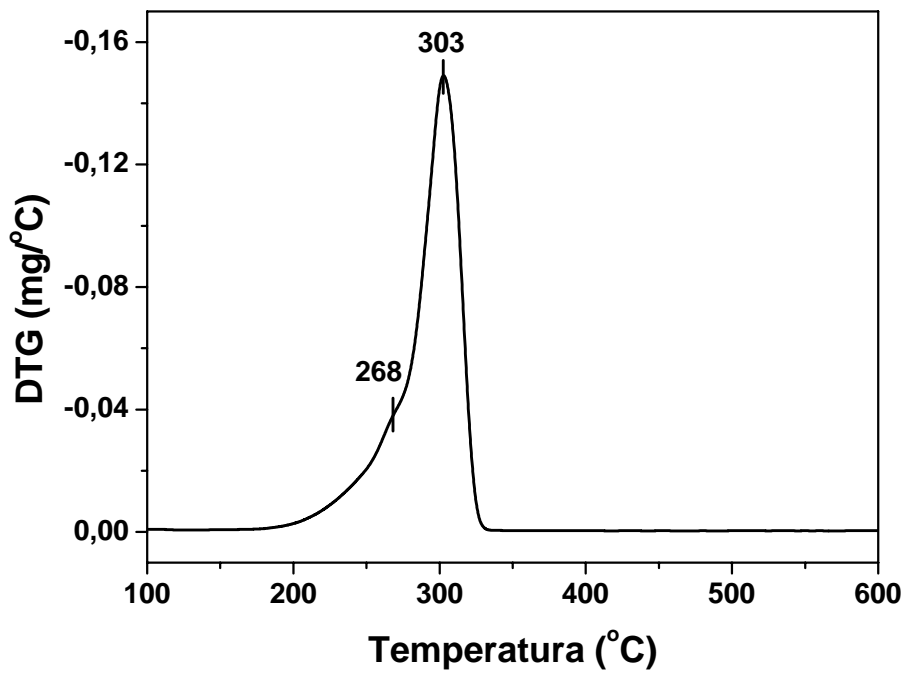
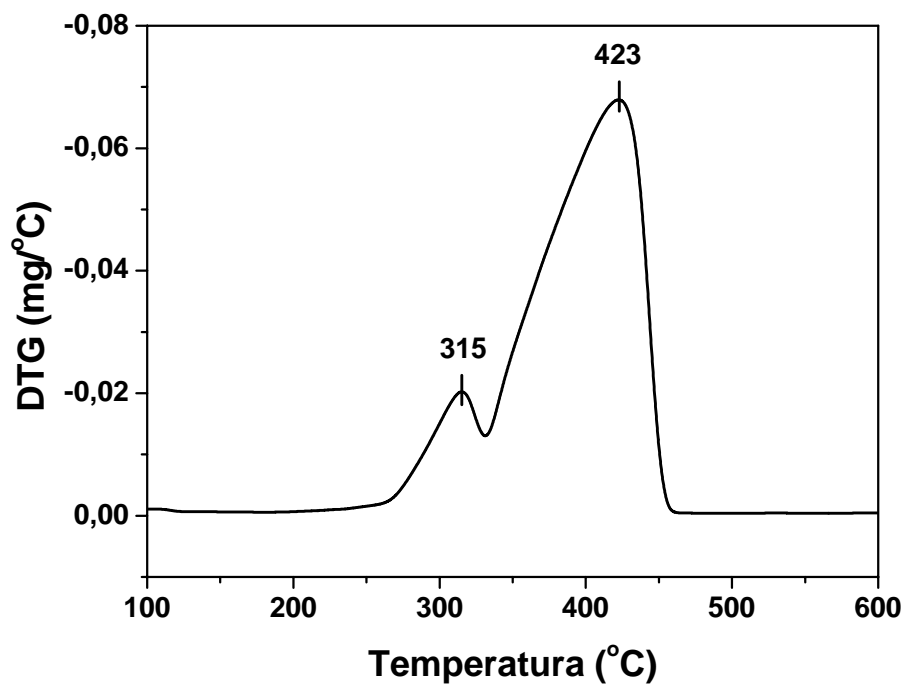
#### 4.1.10 - Análises Termogravimétricas em Atmosfera de H<sub>2</sub>

De modo a facilitar a comparação entre os perfis de RTP e as análises termogravimétricas realizadas em atmosfera redutora de hidrogênio, serão mostradas apenas as curvas DTG destes experimentos. Enquanto que as curvas TG serão utilizadas para quantificar o grau de redução dos óxidos de cobalto e ferro com base nas concentrações de metais e na estequiométrica das reações de redução (Equações 4.3 a 4.6).

As curvas DTG realizadas em atmosfera de H<sub>2</sub> dos óxidos de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de ferro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mostradas nas Figuras 4.92 e 4.93. Estas curvas exibem uma grande semelhança com os perfis de RTP mostrados nas Figuras 4.80 e 4.81, contudo a temperatura para a completa redução do óxido de cobalto obtida por esta análise é cerca de 100 °C inferior ao valor medido por RTP e no caso do óxido de ferro o valor é 200 °C menor. A explicação mais provável para esta discrepância é o tipo de atmosfera usada na análise, que no caso de RTP foi uma mistura de 1,5% H<sub>2</sub> em argônio e nas medidas por termogravimetria foi apenas H<sub>2</sub> puro (as demais variáveis das análises, como: vazão do gás de arraste, taxa de aquecimento e massa de amostra foram idênticas nos dois conjuntos de experimentos). Desse modo a concentração de hidrogênio durante as análises termogravimétricas foi aproximadamente 98 vezes maior do que nas corridas de RTP, causando o deslocamento dos picos de redução para menores temperaturas. Outro efeito sobre as curvas DTG resultante da maior concentração de H<sub>2</sub> é o estreitamento dos picos de redução.

As Figuras de 4.94 a 4.98 mostram as curvas DTG obtidas em atmosfera de H<sub>2</sub> dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12 e as Figuras de 4.99 a 4.103 dos catalisadores suportados na HZSM-5. Estas análises exibem um comportamento muito análogo aos das análises de RTP, porém com um deslocamento dos picos de redução para menores temperaturas como no caso dos óxidos de Co e Fe. Outra diferença entre as análises termogravimétricas e as de RTP é as elevações na linha de base da curva DTG que ocorrem em temperaturas inferiores a 200 °C, as quais estão associadas a dessorção de pequenas quantidades de água de hidratação da superfície das zeólitas.

A curva DTG da amostra 9CoHZ12 apresentou um pequeno pico centrado em 373 °C que não ocorre no perfil de RTP. Este pico pode estar relacionado a íons de cobalto que são redutíveis somente em altas temperaturas, sendo que este evento fica completamente encoberto no perfil de RTP pelo largo pico principal da redução do óxido de cobalto.

Figura 4.92 – Curva DTG mostrando a redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $\text{H}_2$ .Figura 4.93 – Curva DTG mostrando a redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em  $\text{H}_2$ .

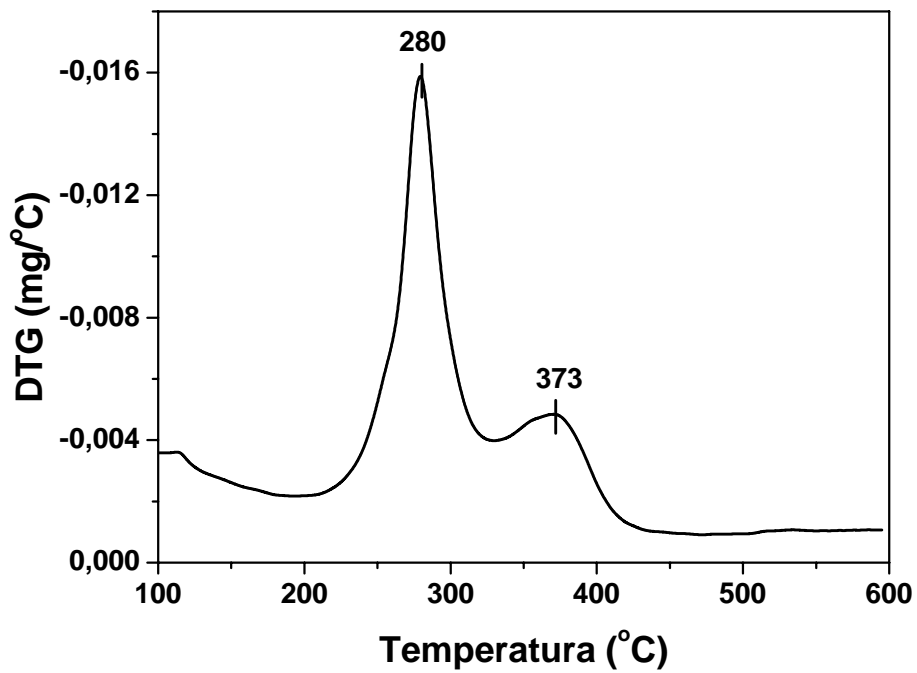


Figura 4.94 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 9CoHZ12 em H<sub>2</sub>.

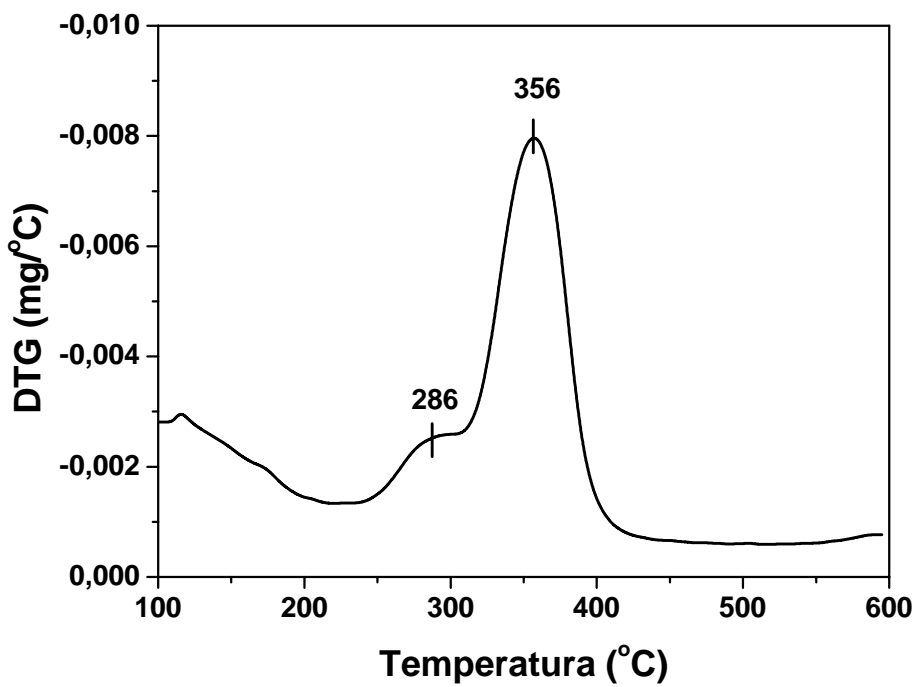


Figura 4.95 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 6Co<sub>3</sub>FeHZ12 em H<sub>2</sub>.

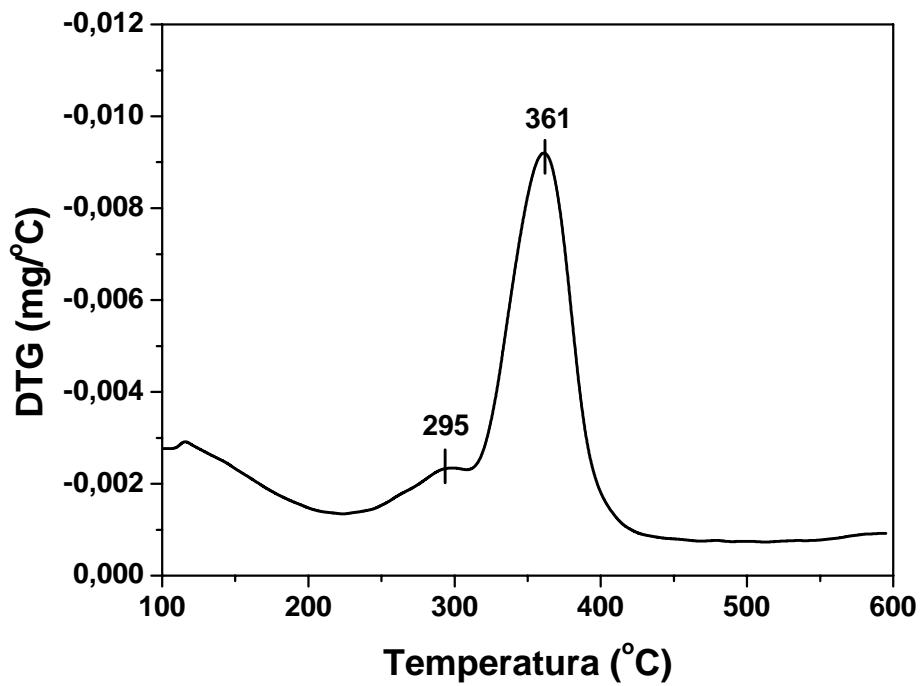


Figura 4.96 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 4,5Co4,5FeHZ12 em H<sub>2</sub>.

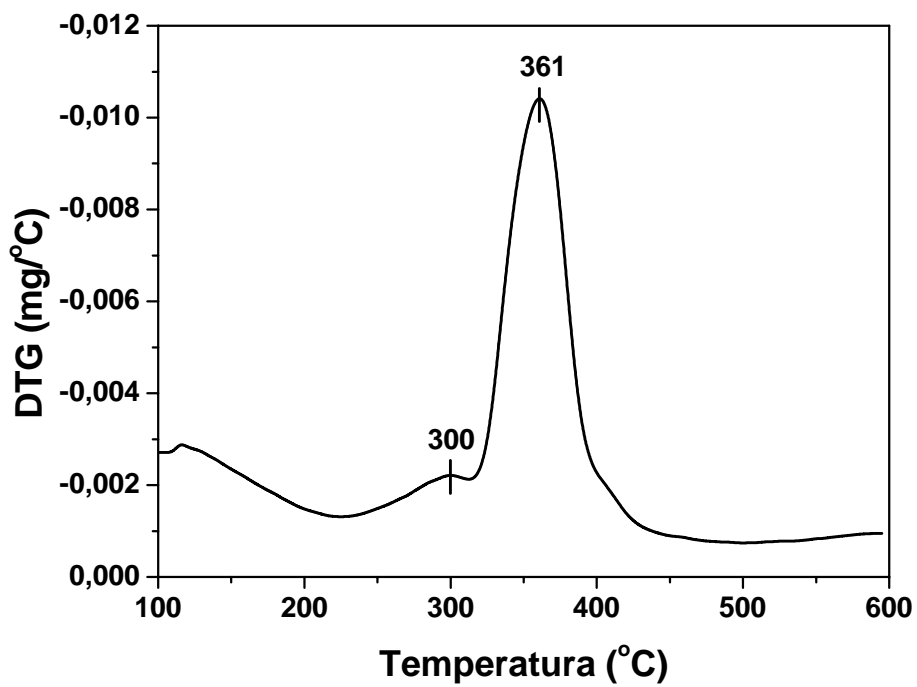


Figura 4.97 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 3Co6FeHZ12 em H<sub>2</sub>.

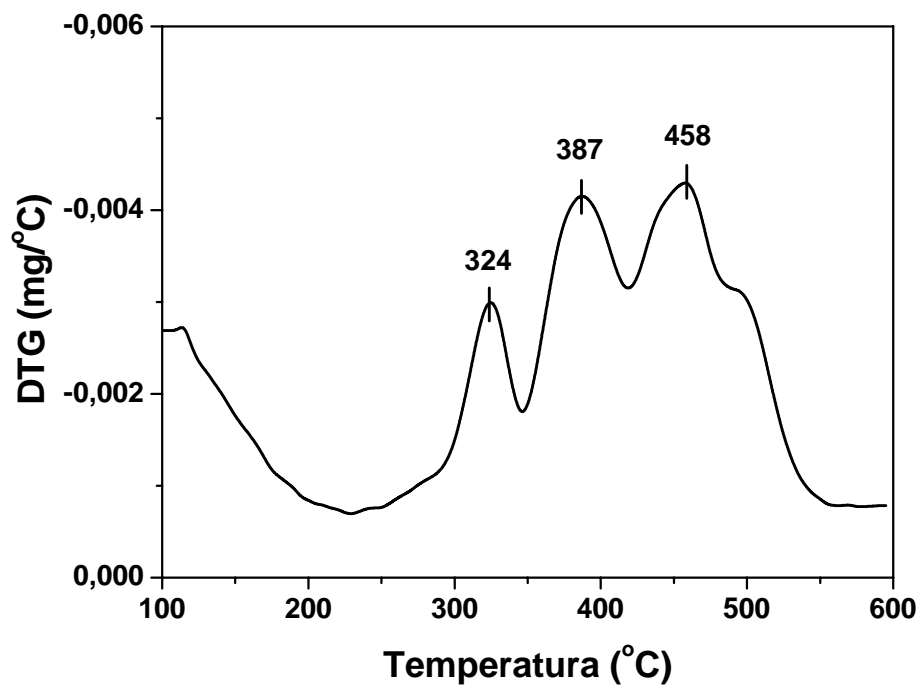


Figura 4.98 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 9FeHZ12 em H<sub>2</sub>.

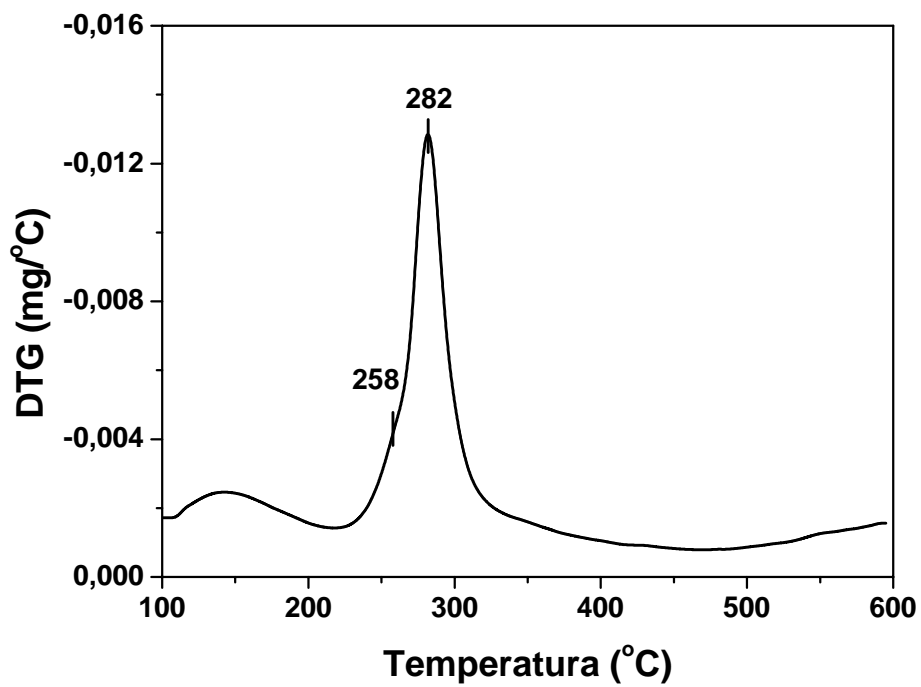


Figura 4.99 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 9CoHZ5 em H<sub>2</sub>.

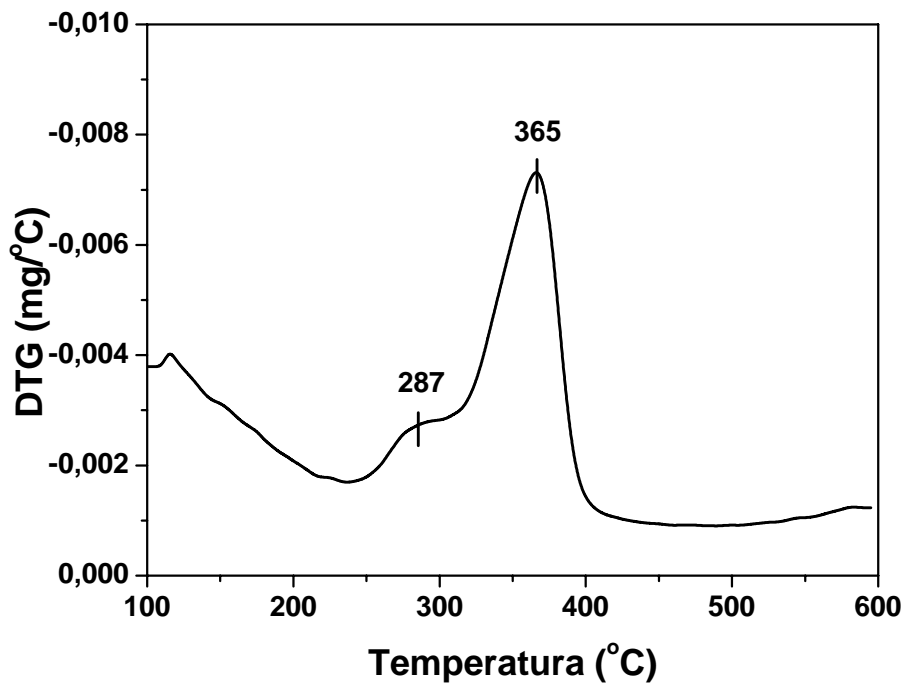


Figura 4.100 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 6Co3FeHZ5 em H<sub>2</sub>.

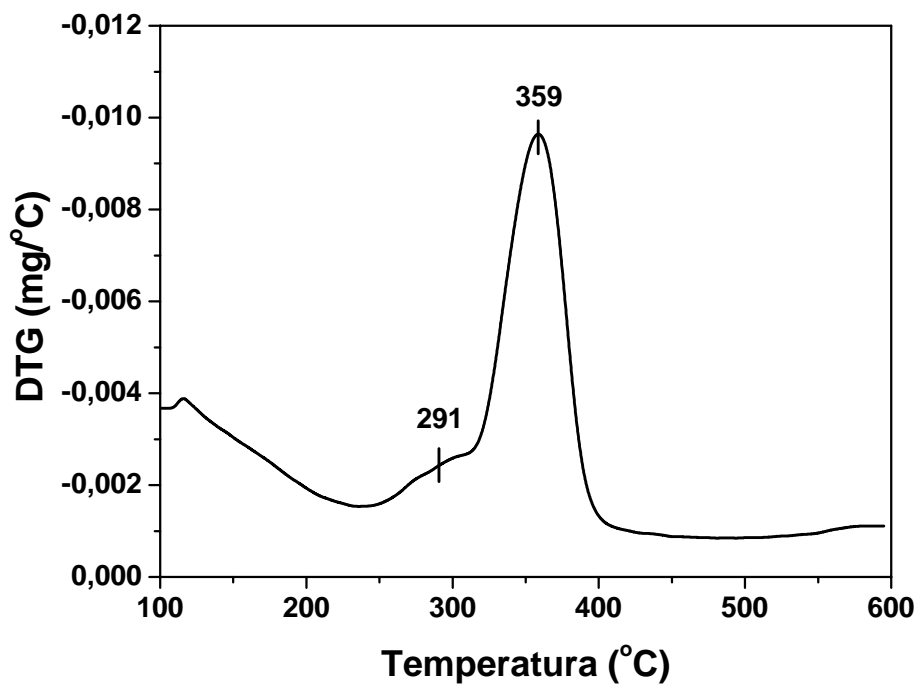


Figura 4.101 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 4,5Co4,5FeHZ5 em H<sub>2</sub>.



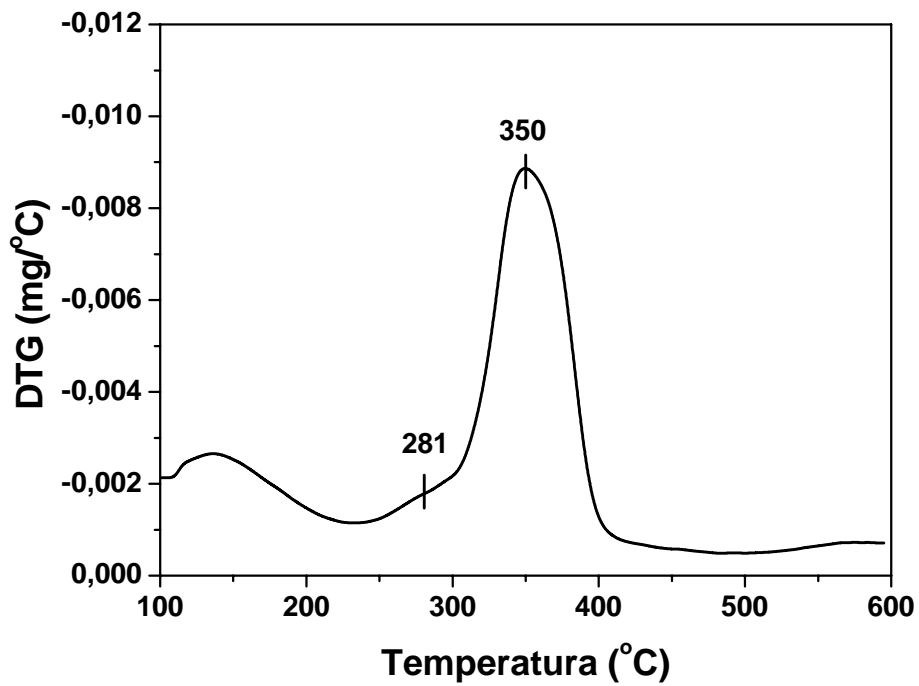


Figura 4.102 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 3Co6FeHZ5 em H<sub>2</sub>.

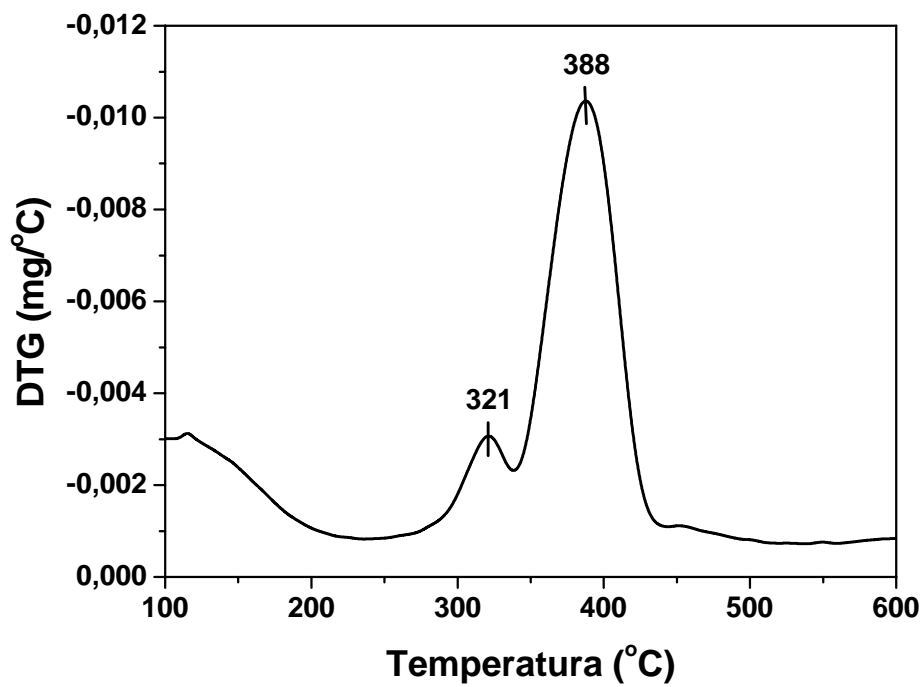


Figura 4.103 – Curva DTG mostrando a redução da amostra 9FeHZ5 em H<sub>2</sub>.

A partir das curvas TG/DTG realizadas em atmosfera de H<sub>2</sub> foram quantificadas as perdas de massa associada à redução dos óxidos de Co e/ou Fe, conforme indicados na Tabela 4.17 para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 e na Tabela 4.18 para os suportados na HZSM-5.

O grau de redução para todas as amostras suportadas na zeólita HZSM-12 foi muito alto variando de 80 a 93%, contudo estes resultados estão superestimados devido à faixa de temperatura onde a perda de massa foi medida ser superior a 400 °C. Pois, a temperatura máxima de redução adotada no procedimento de ativação dos catalisadores antes é de apenas 400 °C. Comportamento análogo foi observado nas amostras suportado na zeólita HZSM-5 onde o grau de redução foi ainda maior, variando de 85 a 94%.

Tabela 4.17 – Grau de redução dos catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 obtido por TG/DTG em atmosfera redutora de H<sub>2</sub>.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>Quantidade de O<sub>2</sub> removido (<math>\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}</math>)</b>	<b>Grau de Redução (%)</b>
9CoHZ12	215-445	3,04	950	93,4
6Co3FeHZ12	240-460	2,95	921	85,6
4,5Co4,5FeHZ12	240-460	3,10	968	87,4
3Co6FeHZ12	240-460	2,95	921	80,8
9FeHZ12	250-550	3,55	1110	91,8

Tabela 4.18 – Grau de redução dos catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 obtido por TG/DTG em atmosfera redutora de H<sub>2</sub>.

Amostra	$\Delta T$ (°C)	Perda de Massa (%)	Quantidade de O <sub>2</sub> removido ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	Grau de Redução (%)
9CoHZ5	225-445	3,06	956	94,0
6CoFeHZ5	240-460	2,94	920	85,5
4,5Co4,5FeHZ5	240-460	3,28	1024	92,5
3Co6FeHZ5	240-460	3,18	993	87,1
9FeHZ5	275-475	3,62	1132	93,7

#### 4.1.11 - Determinação do Grau de Redução

A Figura 4.104 apresenta uma curva típica de um catalisador metálico reduzido (amostra 9CoHZ12) sendo submetido a uma atmosfera oxidante na temperatura de 400 °C, onde se observa um súbito ganho de massa devido a reação de oxidação do metal. Como estas análises apresentaram uma grande semelhança para os vários catalisadores estudados, as curvas de oxidação não serão mostradas.

O grau de redução dos catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 foi determinado a partir do ganho de massa das amostras quando submetidas a uma atmosfera oxidante. Estes resultados estão indicados na Tabela 4.19, onde se verifica que as amostras mais redutíveis são as mais ricas em cobalto.

Os dados de grau de redução dos materiais suportados na zeólita HZSM-5 estão indicados na Tabela 4.20. Apesar do grau de redução destas amostras serem um pouco menores que as suportadas na zeólita HZSM-12, observa-se a mesma tendência de aumento do grau de redução à medida que se aumenta a concentração de cobalto no catalisador. Este resultado é explicado pela maior redutibilidade do óxido de cobalto, conforme já comprovado pelas análises de RTP.

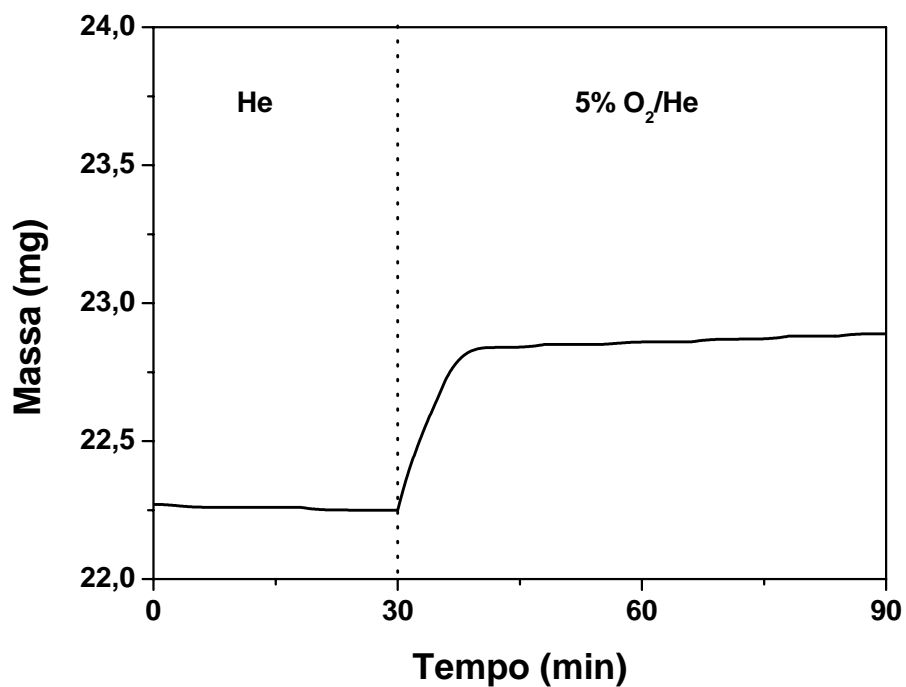


Figura 4.104 – Curva termogravimétrica da oxidação do catalisador 9CoHZ12.

Tabela 4.19 – Grau de redução dos catalisadores de cobalto e/ou ferro suportados na zeólita HZSM-12.

Amostra	Composição (%)		Consumo de O <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	Grau de Redução (%)
	Co	Fe		
9CoHZ12	9%	0	901	88,5
6Co3FeHZ12	6%	3%	895	83,0
4,5Co4,5FeHZ12	4,5%	4,5%	939	84,8
3Co6FeHZ12	3%	6%	918	80,6
9FeHZ12	0	9%	956	79,1

Tabela 4.20 – Grau de redução dos catalisadores de cobalto e/ou ferro suportados na zeólita HZSM-5.

Amostra	Composição (%)		Consumo de O <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	Grau de Redução (%)
	Co	Fe		
9CoHZ5	9%	0	748	73,5
6Co3FeHZ5	6%	3%	790	73,4
4,5Co4,5FeHZ5	4,5%	4,5%	894	80,7
3Co6FeHZ5	3%	6%	802	70,3
9FeHZ5	0	9%	815	67,4

#### 4.1.12 - Dessorção a Temperatura Programada de Hidrogênio

Os perfis de dessorção a temperatura programada (DTP) de hidrogênio para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 são mostrados nas Figuras de 4.105 a 4.109. Estes análises são caracterizada pela presença de um forte pico de dessorção de hidrogênio centrado em aproximadamente 170 °C.

A área abaixo das curvas de dessorção foi utilizada para se determinar o volume de hidrogênio adsorvido na superfície dos catalisadores empregando-se a Equação 3.13. A partir destes dados foram calculadas as áreas metálicas das amostras através das Equações de 3.15 a 3.17. Os resultados obtidos para as amostras suportadas na zeólita HZSM-12 estão indicados na Tabela 4.21. A área metálica mais alta foi da amostra 6Co3FeHZ12 e a mais baixa foi a do catalisador contendo apenas ferro (9FeHZ12) evidenciando que os catalisadores bimetálicos apresentam melhores propriedades de adsorção de hidrogênio que os monometálicos.

Comparando-se a área metálica com a área total do suporte medida pelo método de BET (ver Tabela 4.11), torna-se evidente que as partículas dos metais cobrem apenas uma pequena fração da área superficial da zeólita HZSM-12.

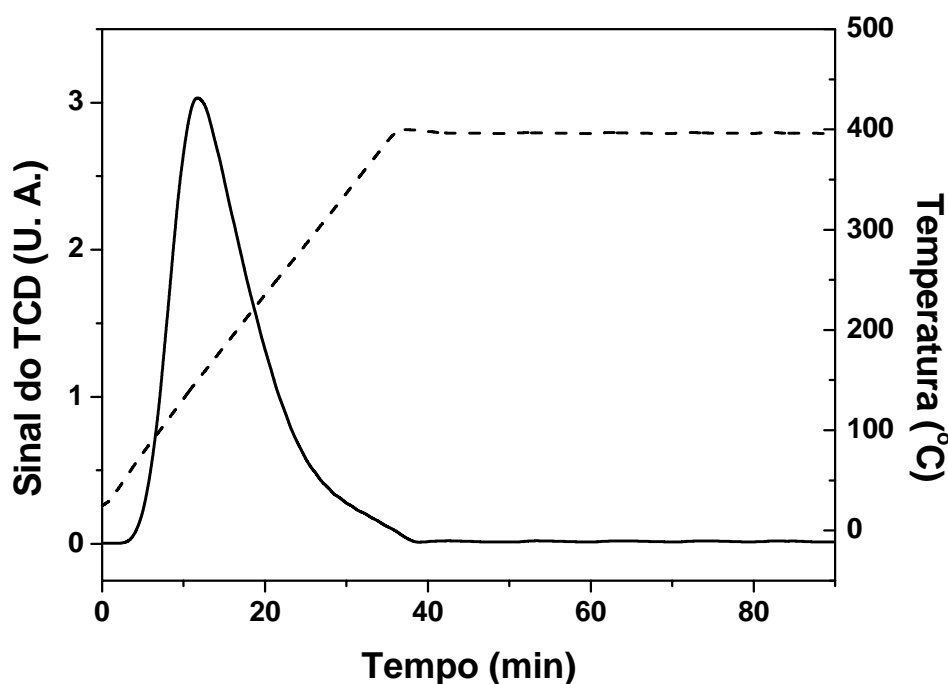
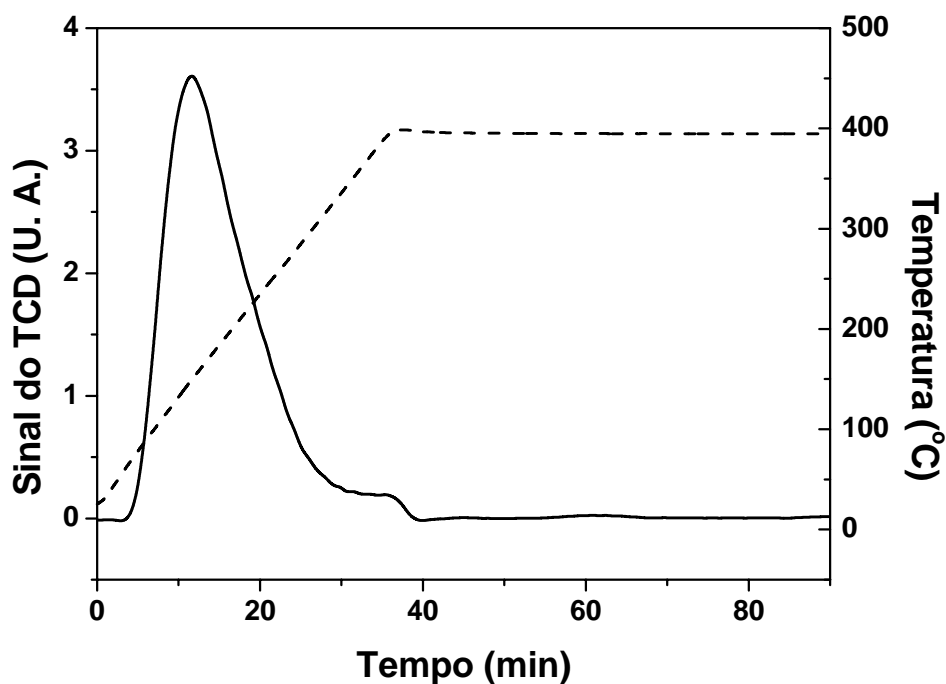
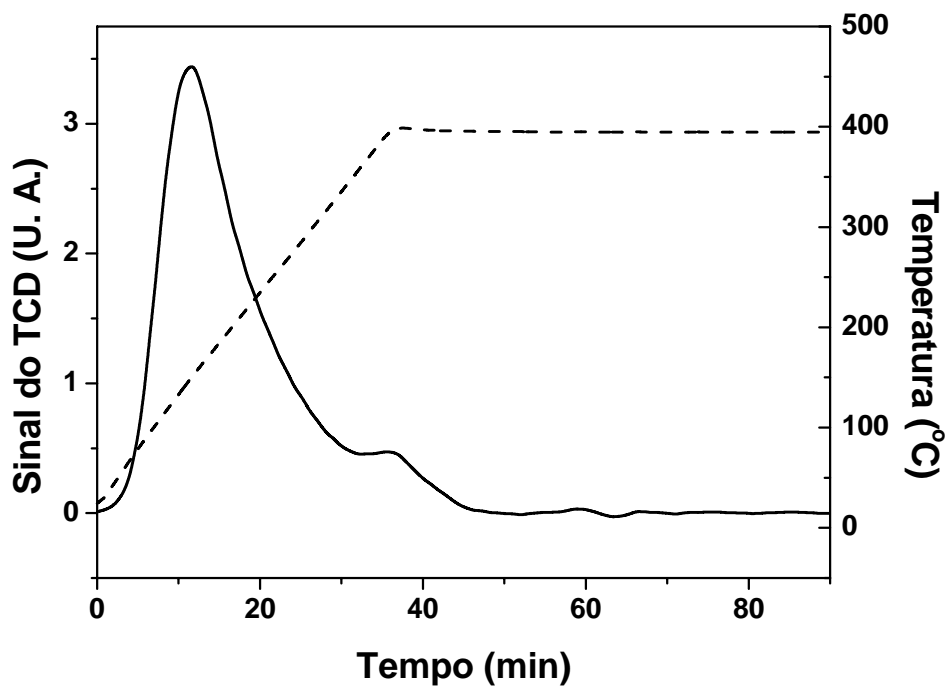


Figura 4.105 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 9CoHZ12.

Figura 4.106 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 6Co3FeHZ12.Figura 4.107 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 4,5Co4,5FeHZ12.

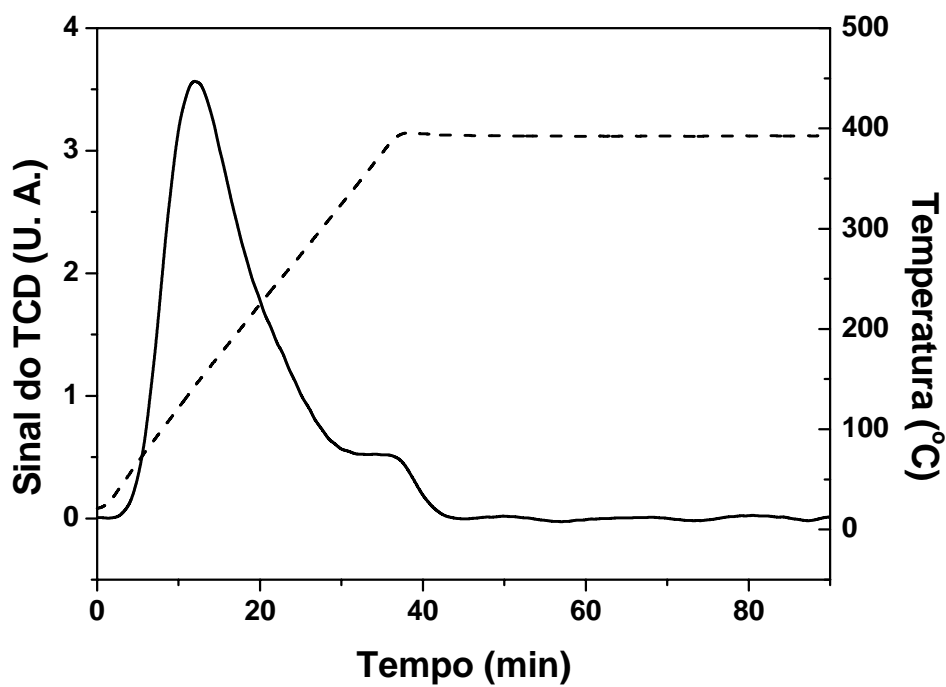
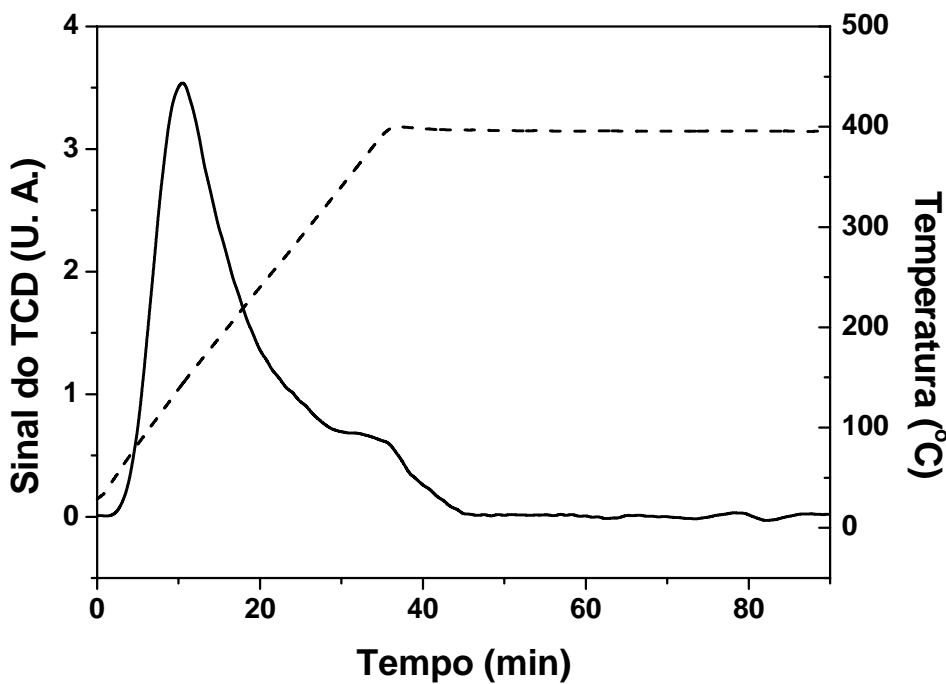
Figura 4.108 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 3Co6FeHZ12.Figura 4.109 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 9FeHZ12.



Tabela 4.21 – Quantidade de hidrogênio adsorvida e área metálica dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12.

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de H<sub>2</sub> Adsorvido (<math>\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}</math>)</b>	<b>Área Metálica (<math>\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}</math>)</b>
9CoHZ12	97	8,0
6Co3FeHZ12	114	8,9
4,5Co4,5FeHZ12	111	8,5
3Co6FeHZ12	101	7,5
9FeHZ12	94	6,5

Os dados de adsorção de hidrogênio foram também utilizados para a determinação da dispersão metálica dos catalisadores através das Equações de (3.20) a (3.27). Estes dados estão indicados na Tabela 4.22 para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12. Quando comparamos as duas definições de dispersão metálica, torna-se evidente que os valores obtidos para a dispersão corrigida são sempre maiores do que os da não corrigida, pois estes são calculados considerando apenas os átomos dos metais que foram realmente reduzidos.

A dispersão metálica corrigida das amostras suportadas na HZSM-12 apresentou valores entre 14,3 e 17,7%, esta pequena faixa de variação é possivelmente ocasionada pela grande similaridade que existe entre os átomos de cobalto e ferro. É importante destacar, que o catalisador com maior dispersão foi um bimetálico contendo 6% de Co e 3% de Fe (6Co3FeHZ12).

A partir da dispersão metálica das amostras foram calculados os diâmetros médios dos cristalitos dos metais através do conjunto de Equações (3.28) a (3.36), conforme indicado na Tabela 4.22. Estes dados evidenciam que todas as amostras apresentam partículas metálicas de tamanhos muito próximos, com diâmetros corrigidos variando de 5,9 a 8,3 nm. Estes resultados explicam a grande semelhança observada nos perfis DTP de hidrogênio dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HZSM-12.

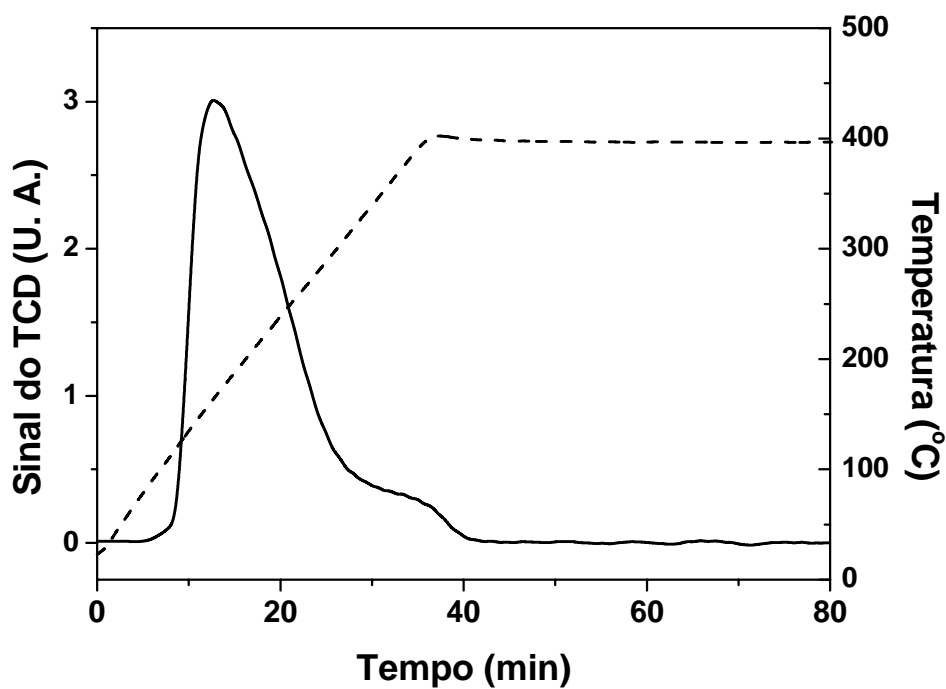
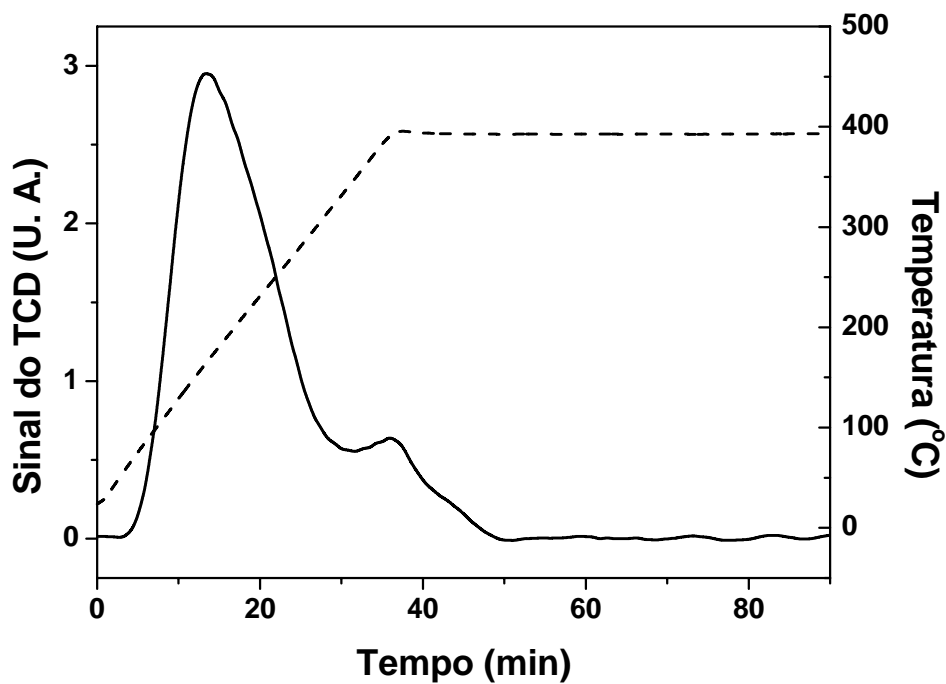
Tabela 4.22 – Diâmetro dos cristalitos metálicos determinados por adsorção de H<sub>2</sub> para os catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12.

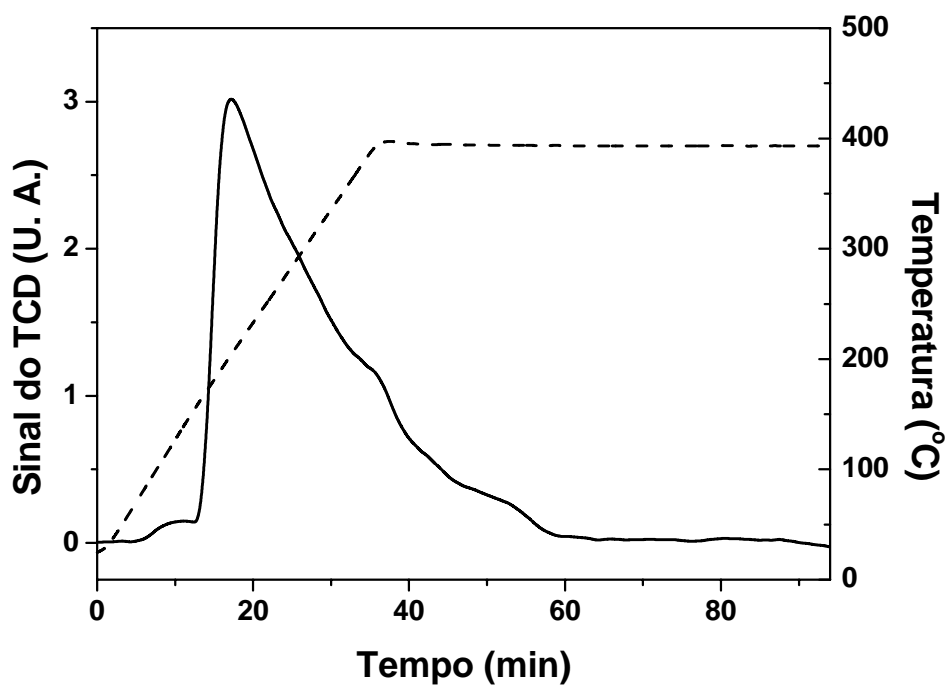
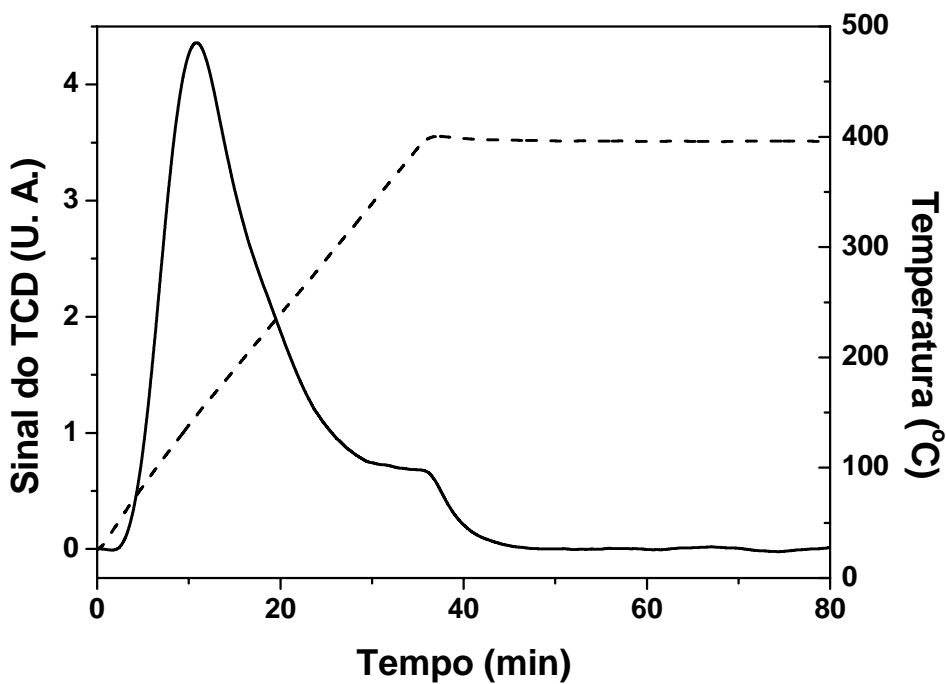
Amostra	Dispersão Metálica (%)		Diâmetro dos Cristalitos (nm)	
	Não corrigida	Corrigida	Não corrigido	Corrigido
9CoHZ12	12,7	14,3	7,6	6,7
6Co3FeHZ12	14,7	17,7	7,2	5,9
4,5Co4,5FeHZ12	14,2	16,7	7,7	6,5
3Co6FeHZ12	12,8	15,9	8,9	7,1
9FeHZ12	11,7	14,8	10,5	8,3

Os perfis de dessorção a temperatura programada de hidrogênio para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 são mostrados nas Figuras de 4.110 a 4.114. Estes análises apresentam um pico intenso com máximo na temperatura de 170 °C, similar aos observados nos catalisadores suportados na zeólita HZSM-12.

A partir da área dos perfis de DTP foram determinados os volumes de hidrogênio adsorvidos pelos catalisadores e as áreas metálicas, conforme indicado na Tabela 4.23. Os resultados evidenciam que as amostras suportadas na zeólita HZSM-5 apresentam um comportamento parecido com o dos materiais suportados na HZSM-12. Sendo que as quantidades de H<sub>2</sub> adsorvidas e as áreas metálicas das amostras bimetalicas foram um pouco maiores do que no caso da HZSM-12, contudo a mesma tendência dos catalisadores bimetalicos apresentarem propriedades de adsorção de H<sub>2</sub> e área metálica superiores aos monometálicos foi mantida nestes catalisadores.

É importante destacar que a amostra contendo 6% de Co e 3% de Fe (6Co3FeHZ5) apresentou a maior área metálica entre todos os catalisadores estudados, enquanto que o catalisador monometálico de ferro suportado na HZSM-5 apresentou a menor área metálica.

Figura 4.110 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 9CoHZ5.Figura 4.111 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 6Co<sub>3</sub>FeHZ5.

Figura 4.112 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 4,5Co4,5FeHZ5.Figura 4.113 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 3Co6FeHZ5.

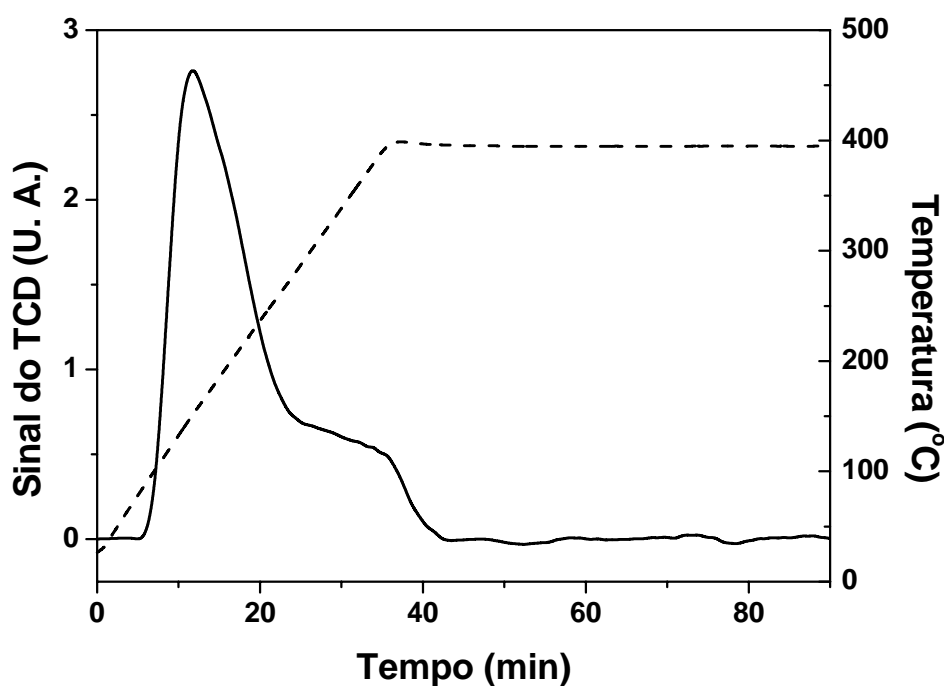


Figura 4.114 – Perfil de DTP de H<sub>2</sub> para a amostra 9FeHZ5.

Tabela 4.23 – Quantidade de hidrogênio adsorvida e área metálica dos catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-5.

Amostra	Quantidade de H <sub>2</sub> Adsorvido ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Área Metálica ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
9CoHZ5	100	8,2
6Co3FeHZ5	127	9,9
4,5Co4,5FeHZ5	114	8,7
3Co6FeHZ5	107	7,9
9FeHZ5	95	6,6

A dispersão metálica e o diâmetro médio dos cristalitos dos metais nos catalisadores suportados na zeólita HZSM-5 estão indicadas na Tabela 4.24. Comparando-se estes dados com os da zeólita HZSM-12, observa-se que as dispersões das amostras bimetálicas são um pouco maiores, enquanto que as monometálicas apresentam comportamento similar. Uma maior dispersão metálica significa que estas amostras apresentam cristalitos um pouco menores que as suportadas na HZSM-12.

A partir das dispersões metálicas e das dimensões das partículas dos metais, torna-se evidente que os catalisadores bimetálicas suportados na zeólita HZSM-5 possuem os melhores parâmetros indicativos de maior atividade catalítica, enquanto que os materiais contendo apenas cobalto ou ferro, suportados em ambas as zeólitas, possuem propriedades muito parecidas. Contudo, somente os experimentos para a determinação da atividade catalítica podem identificar as amostras mais promissoras para a reação de hidrogenação do monóxido de carbono.

Tabela 4.24 – Diâmetro dos cristalitos metálicos determinados por adsorção de H<sub>2</sub> para os catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-5.

Amostra	Dispersão Metálica (%)		Diâmetro dos Cristalitos (nm)	
	Não corrigida	Corrigida	Não corrigido	Corrigido
9CoHZ5	13,0	17,8	7,4	5,4
6Co3FeHZ5	16,3	22,2	6,4	4,7
4,5Co4,5FeHZ5	14,5	18,0	7,5	6,1
3Co6FeHZ5	13,5	19,2	8,4	5,9
9FeHZ5	11,8	17,6	10,4	7,0

#### 4.1.13 - Determinação do Diâmetro das Partículas por DRX

A Figura 4.115 mostram os difratogramas de raios X da zeólita HZSM-12 e dos óxidos de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , obtido em baixa velocidade na faixa de 28 a 38 graus. Nesta faixa ocorrem os picos mais intensos dos difratogramas dos óxidos de Co e Fe conforme evidenciado nas Figuras 4.15 e 4.16. Comparando-se os difratogramas dos óxidos com o da zeólita HZSM-12 observa-se que apenas um dos picos do óxido de cobalto localizado em  $36,9^\circ$  não coincide com o do suporte e pode ser utilizado para determinação do tamanho dos cristalitos. Resultado análogo foi observado para o óxido de ferro, onde apenas um dos picos localizado em  $33,2^\circ$  pode ser empregado na determinação do tamanho das partículas de Fe no catalisador.

As Figuras de 4.112 a 4.113 mostram os perfis de DRX das amostras 9CoHZ12 e 6Co3FeHZ12, respectivamente, onde se observam claramente os picos pertencentes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A partir da largura a meia altura corrigida deste pico foi determinado o diâmetro médio dos cristalitos do óxido de cobalto suportado na zeólita, conforme indicado na Tabela 4.25. Este resultado foi convertido em diâmetro médio das partículas de cobalto metálico através da Equação 3.41.

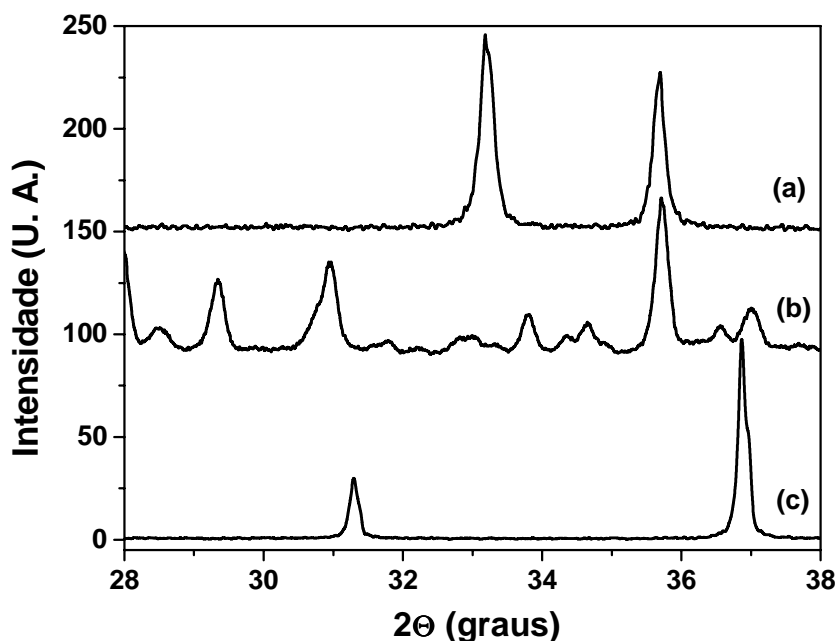


Figura 4.115 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura. Onde (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b) HZSM-12, (c)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

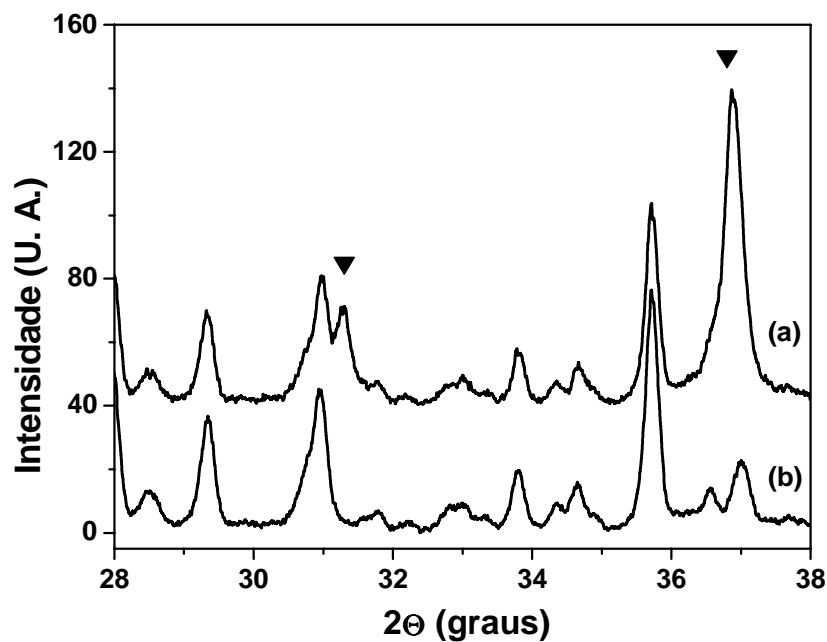


Figura 4.116 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 9CoHZ12, (b) HZSM-12. O símbolo ( $\blacktriangledown$ ) indica picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

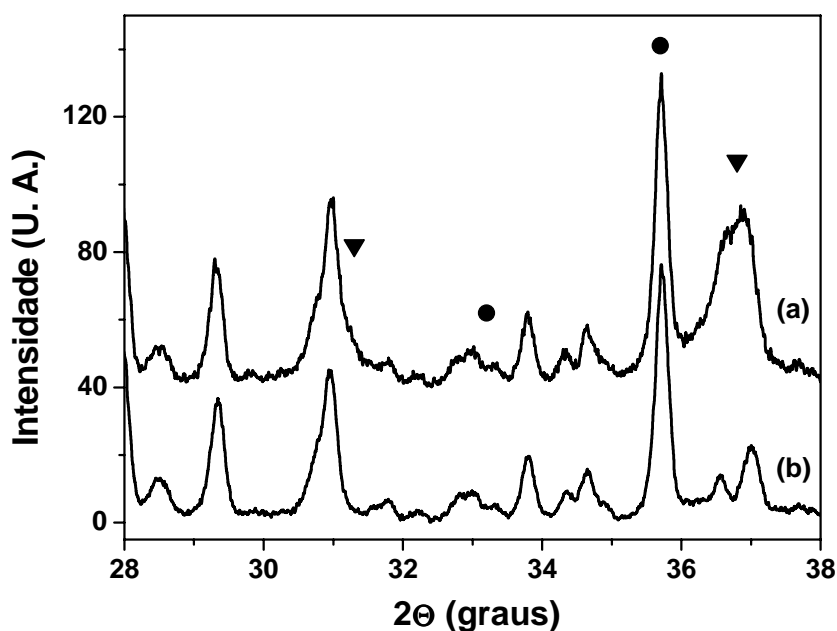


Figura 4.117 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 6Co<sub>3</sub>FeHZ12, (b) HZSM-12. Os símbolos: ( $\blacktriangledown$ ) indica picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e ( $\bullet$ ) do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Tabela 4.25 – Diâmetro dos cristalitos metálicos determinados por alargamento da linha de DRX para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12.

Amostra	Diâmetro Médio dos Cristalitos (nm)				Dispersão (%)	
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Fe	Co	Fe
9CoHZ12	15,5	----	11,6	----	8,3	----
6Co3FeHZ12	9,9	----	7,5	----	12,9	----
4,5Co4,5FeHZ12	----	----	----	----	----	----
3Co6FeHZ12	----	11,7	----	9,1	----	13,4
9FeHZ12	----	15,4	----	12,0	----	10,2

A Figura 4.118 mostra o perfil de DRX da amostra 4,5Co4,5FeHZ12, onde se verifica que os picos referentes aos óxidos de cobalto e de ferro praticamente não são distinguíveis dos picos do suporte, desse modo não foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nem do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neste catalisador.

As Figuras 4.119 e 4.120 mostram os perfis de difração de raios X das amostras 3Co6FeHZ12 e 9FeHZ12, respectivamente, onde se observam os picos referentes ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A largura a meia altura corrigida destes picos foi utilizada para se obter os diâmetros médios dos cristalitos do óxido de ferro nos catalisadores e subseqüentemente os diâmetros das partículas de ferro, conforme indicado na Tabela 4.25.

Com base nas dimensões dos cristalitos de Co e de Fe utilizando-se as Equações 3.31 e 3.32, respectivamente, foram calculadas a dispersão destes metais sobre a zeólita HZSM-12 (ver Tabela 4.25).

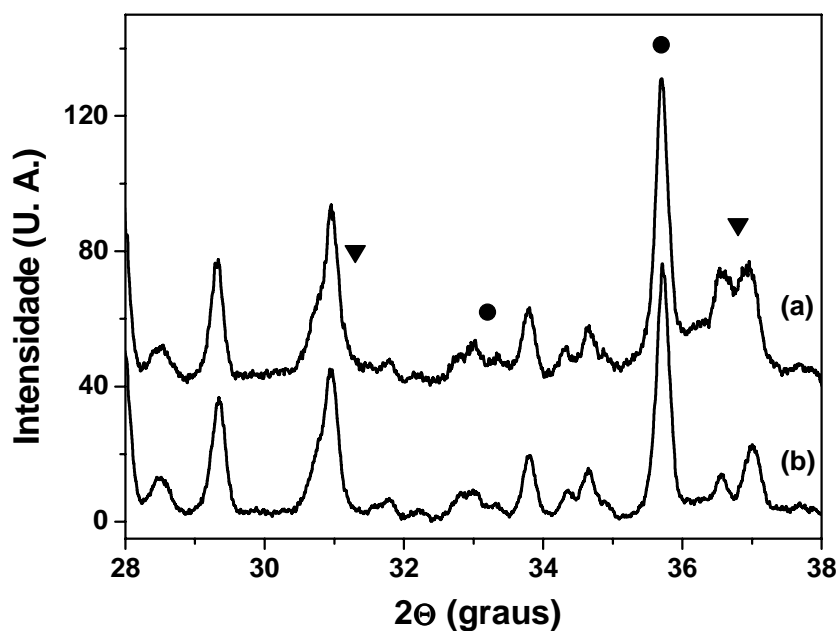


Figura 4.118 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 4,5Co4,5FeHZ12, (b) HZSM-12. Os símbolos: ( $\blacktriangledown$ ) indica picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e ( $\bullet$ ) do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

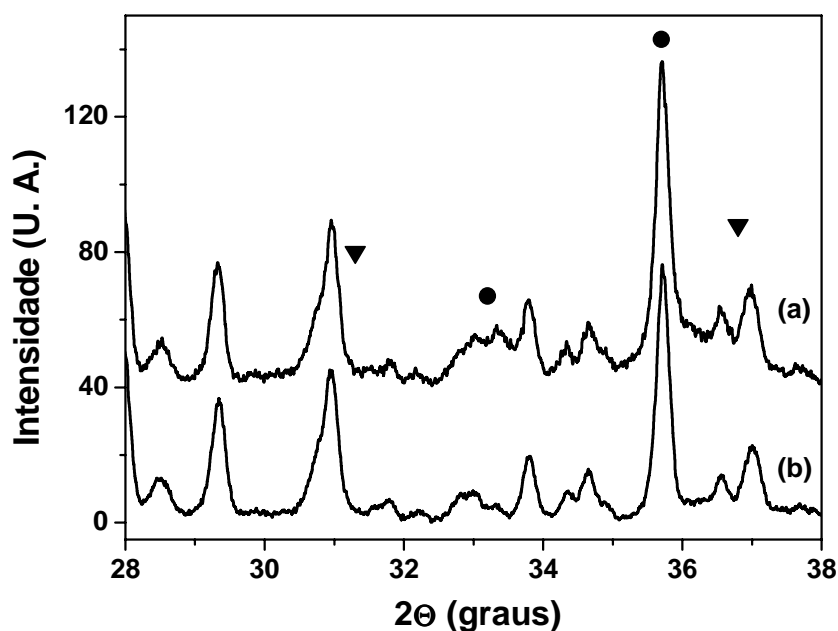


Figura 4.119 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 3Co6FeHZ12, (b) HZSM-12. Os símbolos: ( $\blacktriangledown$ ) indica picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e ( $\bullet$ ) do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

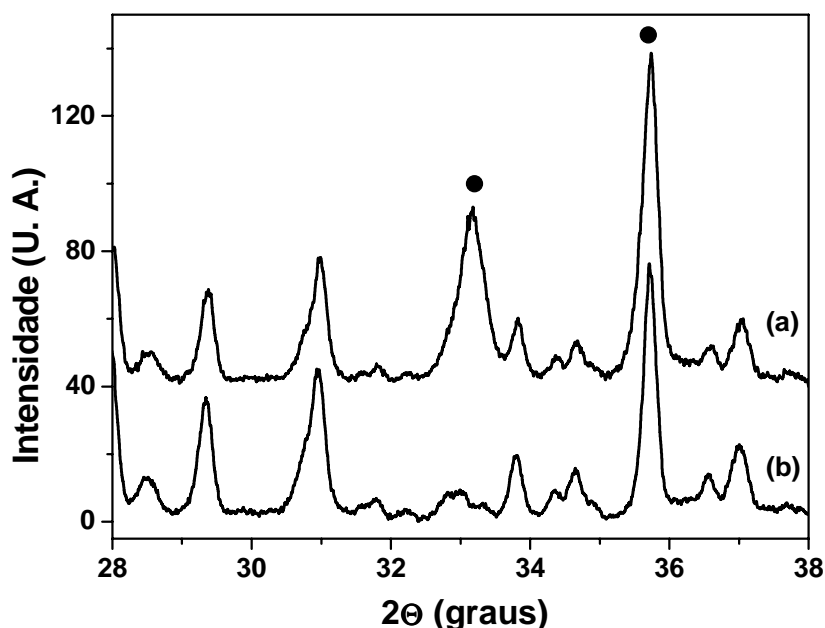


Figura 4.120 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 9FeHZ12, (b) HZSM-12. O símbolo (●) indica picos do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

A Figura 4.121 mostram os difratogramas de raios X da zeólita HZSM-5 e dos óxidos de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , obtido em baixa velocidade na faixa de 28 a 38 graus. Comparando-se os difratogramas dos óxidos com o da zeólita HZSM-5 observa-se que apenas um dos picos do óxido de cobalto localizado em  $36,9^\circ$  pode ser utilizado para determinação do tamanho dos cristalitos. No caso do óxido de ferro os dois picos podem ser empregados na determinação do tamanho das partículas de Fe no catalisador, contudo, para obtermos resultados comparativos com os das amostras suportadas na zeólita HZSM-12, foi utilizado apenas o pico localizado em  $33,2^\circ$ .

Os difratogramas de raios X das amostras 9CoHZ5 e 6Co3FeHZ5 são mostrados nas Figuras 4.122 e 4.123, onde se observam os picos do óxido de cobalto por volta de  $37^\circ$ . No caso da amostra 6Co3FeHZ5 não possível identificar os picos do óxido de ferro nas posições marcadas na figura. Estes difratogramas foram utilizados para se calcular o diâmetro médio e a dispersão metálica do cobalto, conforme indicado na Tabela 4.26.

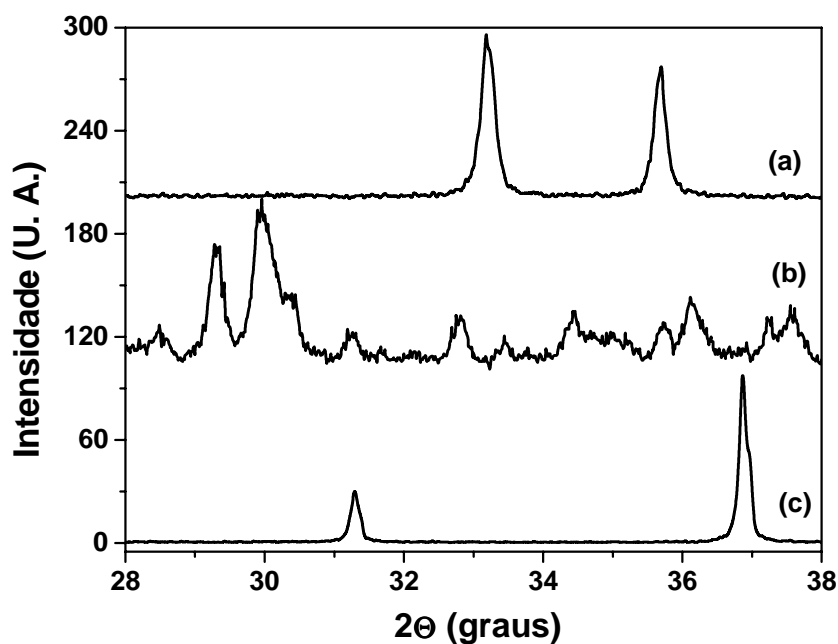


Figura 4.121 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura. Onde (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b) HZSM-5, (c)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

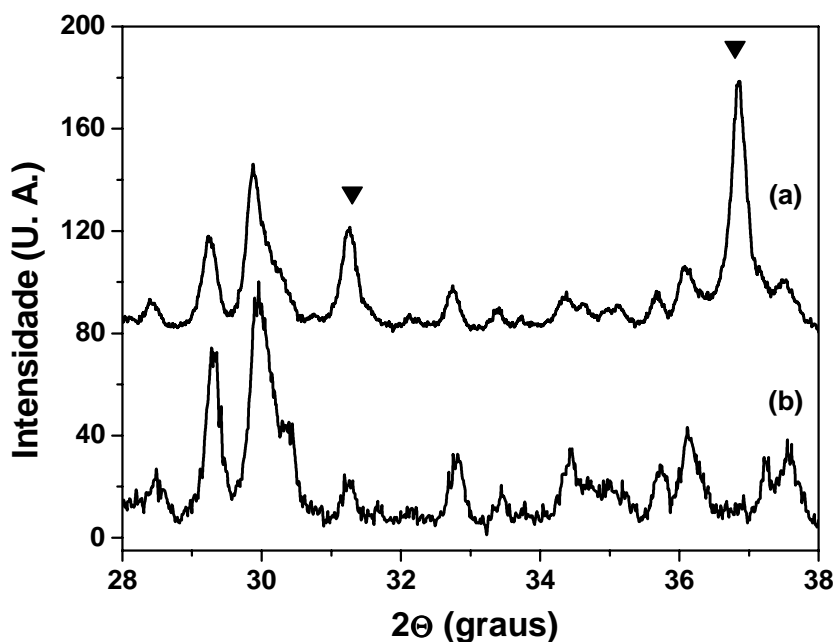


Figura 4.122 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 9CoHZ5, (b) HZSM-5. O símbolo (▼) indica picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

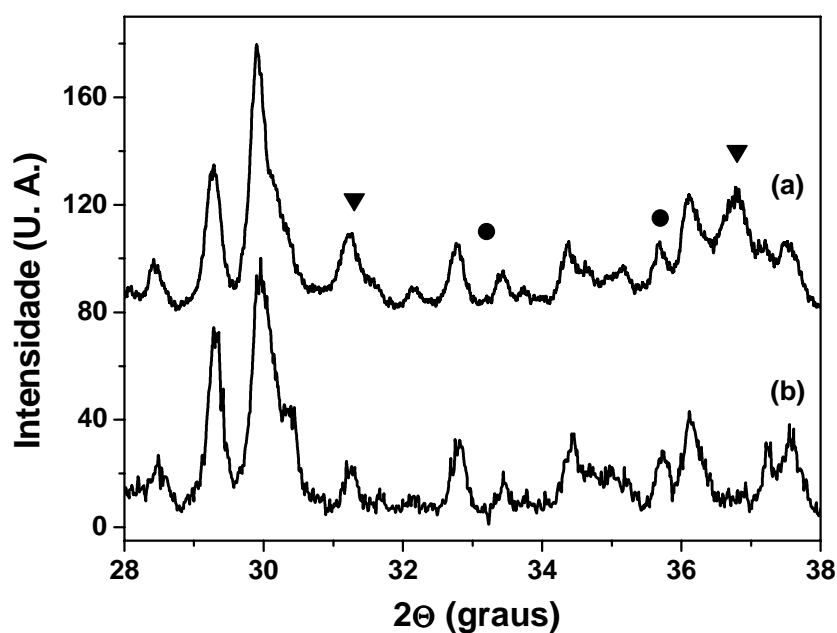


Figura 4.123 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 6Co3FeHZ5, (b) HZSM-5. Os símbolos: (▼) indica picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabela 4.26 – Diâmetro dos cristalitos metálicos determinados por alargamento da linha de DRX para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5.

Amostra	Diâmetro Médio dos Cristalitos (nm)				Dispersão (%)	
	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Co	Fe	Co	Fe
9CoHZ5	18,0	----	13,5	----	7,1	----
6Co3FeHZ5	13,1	----	9,9	----	9,8	----
4,5Co4,5FeHZ5	----	----	----	----	----	----
3Co6FeHZ5	----	13,8	----	10,8	----	11,4
9FeHZ5	----	16,4	----	12,8	----	9,6

O difratograma de raios X da amostra 4,5Co4,5FeH5 (mostrado na Figura 4.124) exibiu picos referentes aos óxidos de Co e Fe de baixa intensidade, que são difíceis de serem distinguidos dos picos do suporte, portanto, não foi possível determinar o tamanho dos cristalitos dos metais neste catalisador.

As Figuras 4.125 e 4.126 mostram os difratogramas de raios X das amostras 3Co6FeHZ5 e 9FeHZ5, respectivamente. O pico do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  localizado em  $33,2^\circ$  foi empregado para determinar o diâmetro médio dos cristalitos e a dispersão metálica dos átomos de ferro nestes materiais, conforme indicado na Tabela 4.26.

Os dados de dispersão metálica dos catalisadores suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 determinados através das análises de DRX confirmam os resultados obtidos a partir das análises de dessorção de hidrogênio, onde para ambos os suportes as amostras bimetálicas apresentaram dispersão melhores do que as monometálicas.

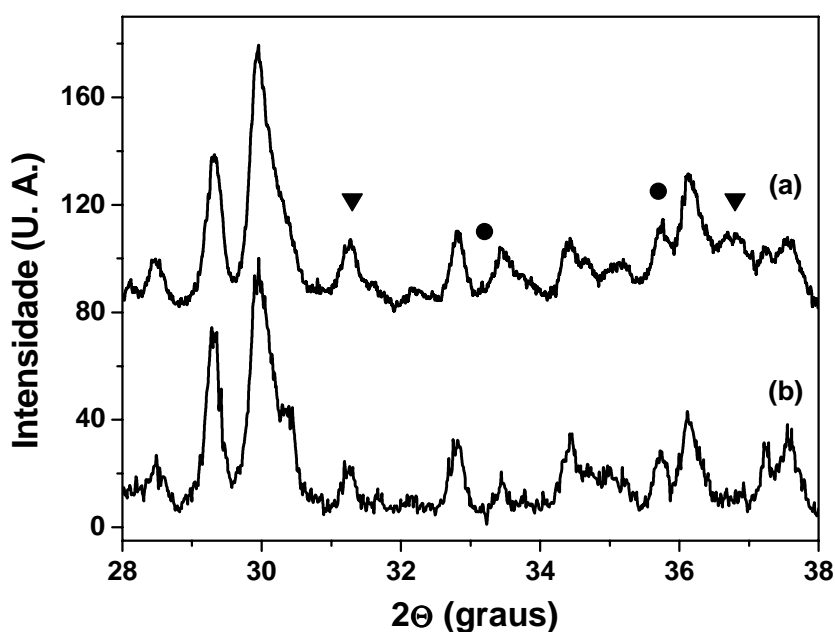


Figura 4.124 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 4,5Co4,5FeHZ5, (b) HZSM-5. Os símbolos: (▼) indica picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

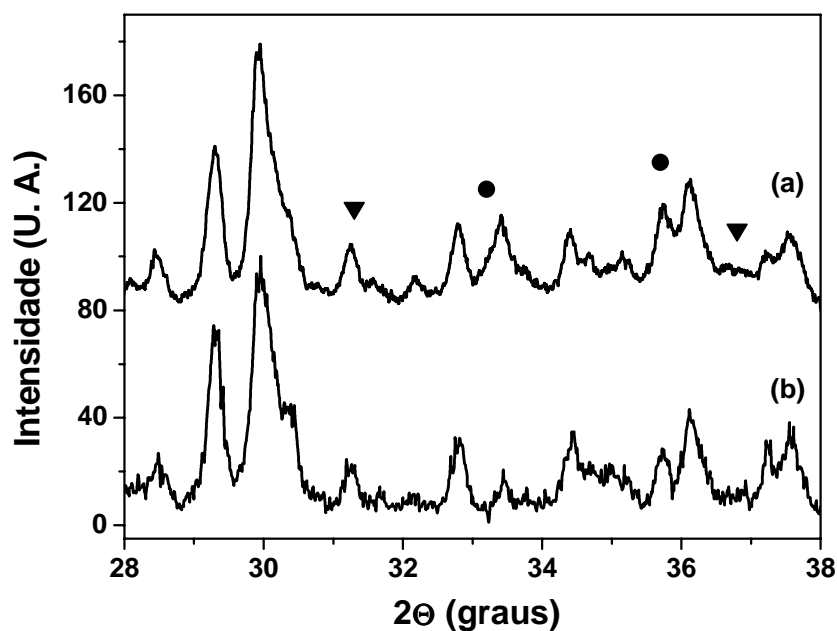


Figura 4.125 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 3Co6FeHZ5, (b) HZSM-5. Os símbolos: (▼) indica picos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (●) do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

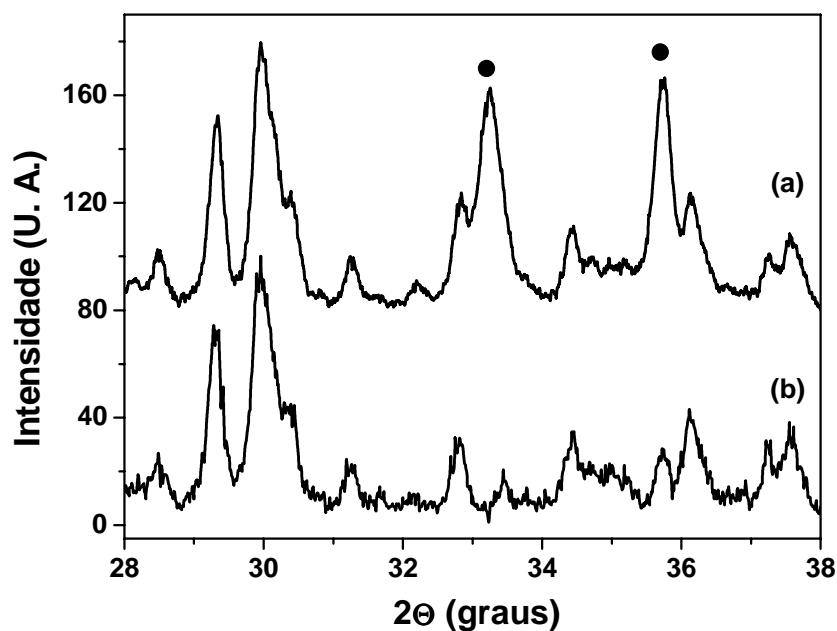


Figura 4.126 – Perfis de DRX obtidos em baixas velocidades de varredura, onde (a) 9FeHZ5, (b) HZSM-5. O símbolo (●) indica picos do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## 4.2 - Testes Catalíticos

As Figuras 4.127 e 4.128 mostram as curvas de conversão de monóxido de carbono em função do tempo de reação para os catalisadores suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5, respectivamente. Estas curvas evidenciam que a conversão da reação atinge o estado estacionário por volta de 5,5 horas de reação para, praticamente todas as amostras; resultado foi similar ao relatado por Ishihara et al. (1987) para catalisadores bimetálicos de Co e Fe suportados em sílica. Desse modo, apenas os dados obtidos no tempo de 6,5 horas de reação serão utilizados para determinar a probabilidade de crescimento da cadeia definida de acordo com o modelo proposto por Anderson-Schulz-Flory – ASF (Anderson, 1956; Schulz, 1935; Flory, 1936). Outra característica destas análises é que, de um modo geral, as amostras suportadas na zeólita HZSM-5 apresentaram percentuais de conversão do CO maiores do que as suportadas na HZSM-12. Estes resultados não podem ser explicados apenas pelas diferenças de área e dispersão metálica indicados nas Tabelas de 4.21 a 4.24. Apesar das amostras suportadas na HZSM-5 possuírem áreas e dispersões metálicas um pouco maiores que as suportadas na HZSM-12, essas diferenças são relativamente pequenas para justificarem os aumentos na conversão de CO sobre estes materiais.

Analisando-se os dados de acidez superficial e de volume microporoso da zeólita HZSM-5 observa-se que esta possui um maior volume microporoso (devido à presença de cavidades) e uma maior acidez (maior razão Si/Al) que a HZSM-12. Após a impregnação, possivelmente, partes dos metais penetram nos poros das zeólitas e ocupam posições próximas aos sítios ácidos (através de troca iônica) causando um pequeno aumento na acidez dos materiais, conforme indicado na Tabela 4.16. Sendo que este processo ocorre em maior extensão sobre a zeólita HZSM-5 que possui maior espaço interno e maior número de sítios ácidos. Após a redução dos catalisadores, partes dos átomos metálicos localizados dentro dos microporos, tornam-se pequenos cristalitos de metais que são facilmente acessíveis através do sistema de canais tridimensionais da HZSM-5 aumentando a conversão de CO sobre estas amostras. No caso da zeólita HZSM-12, além de possuir menor número de sítios ácidos que implica em menor capacidade de troca iônica, os canais unidimensionais, presentes nesta zeólita, podem ser facilmente bloqueados por pequenos cristalitos de metais ou por formação de coque causando uma diminuição na atividade destes catalisadores quando comparado aos suportados na HZSM-5.



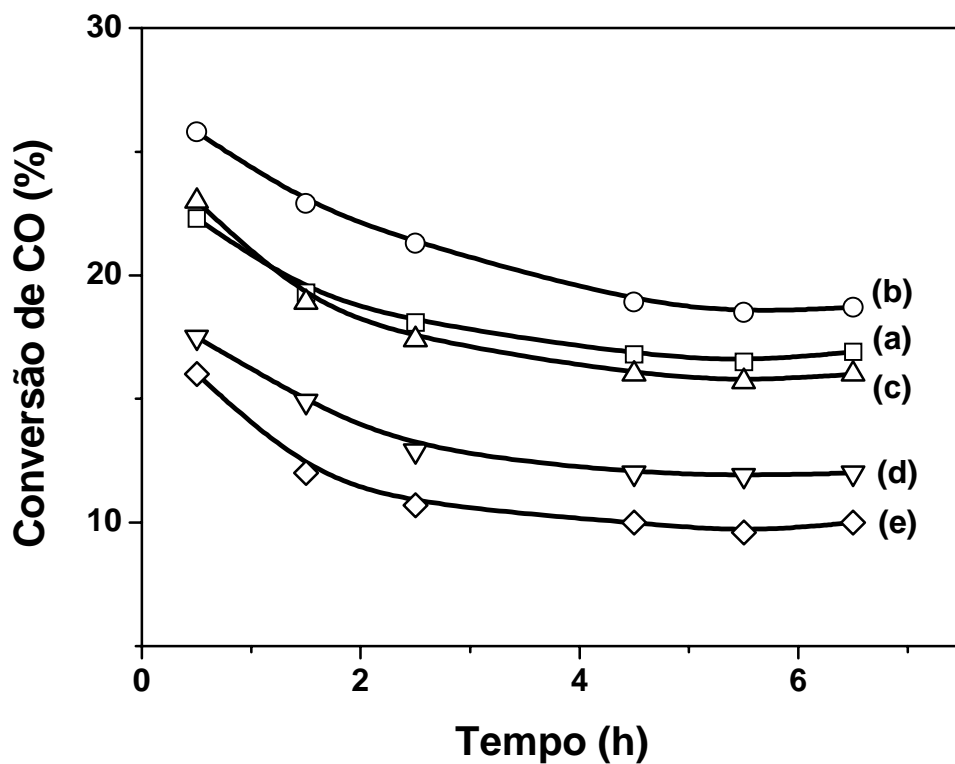


Figura 4.127 – Curvas de conversão de CO em função do tempo para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12. Onde (a) 9CoHZ12, (b) 6Co3FeHZ12, (c) 4,5Co4,5FeHZ12, (d) 3Co6FeHZ12, (e) 9FeHZ12.

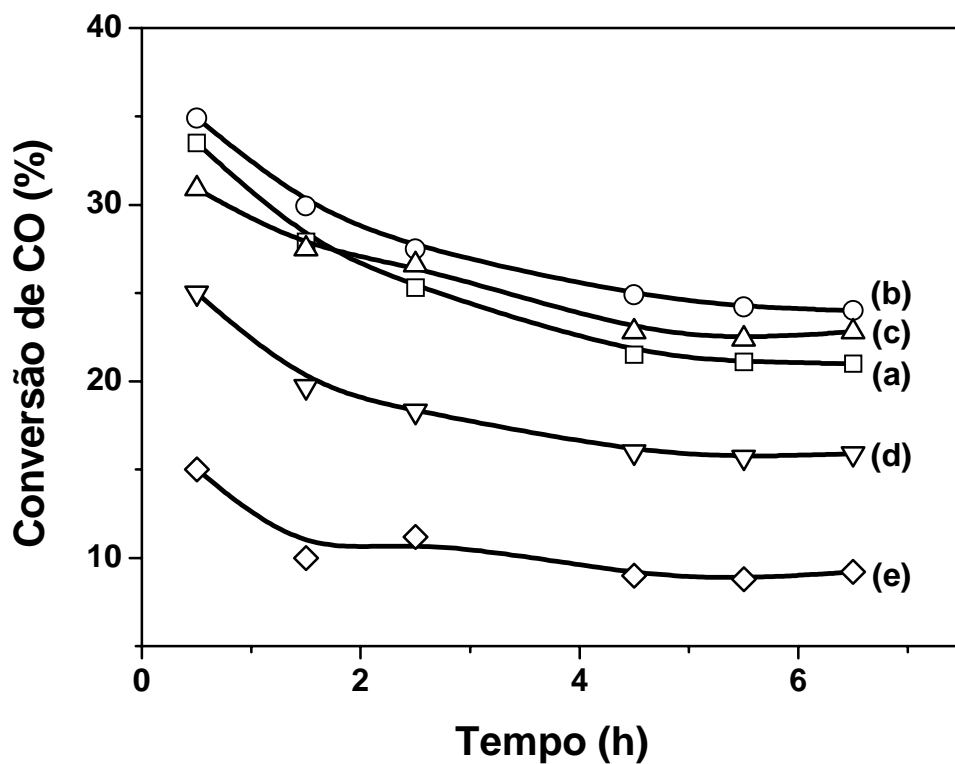


Figura 4.128 – Curvas de conversão de CO em função do tempo para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5. Onde (a) 9CoHZ5, (b) 6Co3FeHZ5, (c) 4,5Co4,5FeHZ5, (d) 3Co6FeHZ5, (e) 9FeHZ5.

A Figura 4.129 mostra as curvas de conversão de CO, com 6,5 h de reação, em função da concentração de cobalto e ferro nas amostras. Este figura indica que, independentemente do suporte, os catalisadores bimetálicos contendo 6% de Co e 3% de Fe são os mais ativos nestas condições de reação. Seguido pelas amostras contendo 4,5% de Co e 4,5 % de Fe, que apresentam atividades comparáveis aos catalisadores monometálicos de cobalto. Resultados Similares foram encontrados por Ishihara et al. (1987) para catalisadores bimetálicos de Co e Fe suportados em sílica contendo uma concentração de 10% de metais.

As amostras bimetálicas contendo concentrações de Fe maiores que 4,5% apresentaram as mais baixas conversões, sendo superior apenas aos catalisadores monometálicas de ferro. Esta menor atividade dos catalisadores contendo maiores quantidades de ferro em relação aos contendo mais cobalto, é ocasionada pela maior atividade intrínseca do cobalto na reação de Fischer-Tropsch (Dry, 1996). Comparado ao Fe, o cobalto metálico é muito mais resistente a oxidação pelo vapor de água produzido durante a reação, devido à fraca adsorção de H<sub>2</sub>O sobre o Co. Desse modo, sobre condições de reações idênticas os catalisadores de Co tendem a apresentarem maiores conversões do que os de Fe (Dry, 1990b).

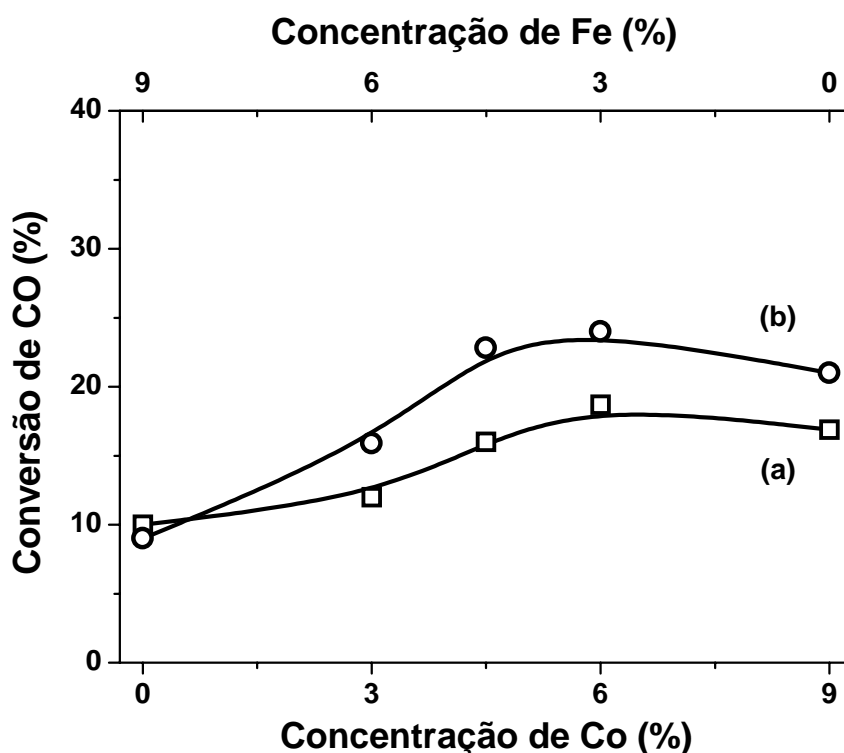


Figura 4.129 – Curvas de conversão de CO após a reação atingir o estado estacionário em função da concentração de Co e/ou Fe nas amostras. Onde (a) suportados na HZSM-12, (b) suportados na HZSM-5.

A partir dos dados de seletividade dos produtos obtidos com 6,5 h de reação foram construídas curvas do  $\ln(W_n/n) \times n$ , onde  $W_n$  é a fração mássica de um determinado produto e  $n$  é o número de carbonos do produto, conforme mostrados nas Figuras de 4.130 a 4.134 para os catalisadores suportados na HZSM-12 e nas Figuras 4.135 a 4.139 para os suportados na HZSM-5. Estas curvas, denominadas de diagrama de ASF, foram ajustadas através de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, onde segundo o modelo de Anderson-Schulz-Flory, o coeficiente angular é igual ao  $\ln\alpha$ , onde  $\alpha$  é a probabilidade de crescimento da cadeia.

É importante relatar que praticamente todos os catalisadores apresentam desvios na composição em relação ao modelo de ASF, os quais provavelmente originadas pelas reações secundárias dentro dos poros das zeólitas utilizadas como suportes. Estas reações ocorreram não somente sobre os pequenos cristalitos de metais dentro dos poros, mas também sobre os sítios ácidos do suporte, conforme evidenciados pelas pequenas quantidades de hidrocarbonetos aromáticos entre  $C_6$  e  $C_9$ , identificadas em todas as corridas, que são tipicamente produtos de reações de isomerização, reforma de hidrocarbonetos e oligomerização de olefinas.

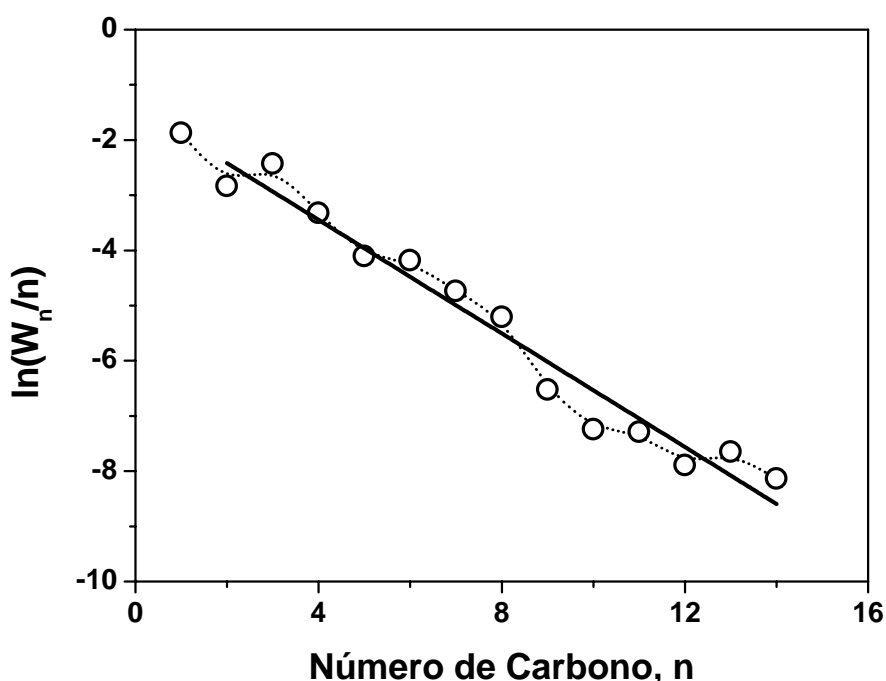


Figura 4.130 – Digrama ASF dos produtos da amostra 9CoHZ12.

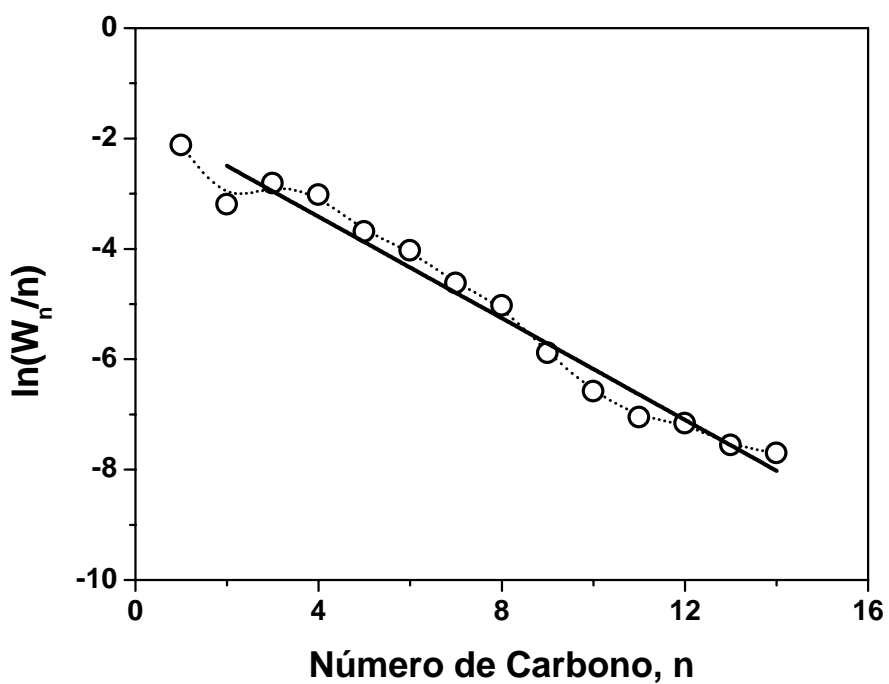


Figura 4.131 – Digrama ASF dos produtos da amostra 6Co3FeHZ12.

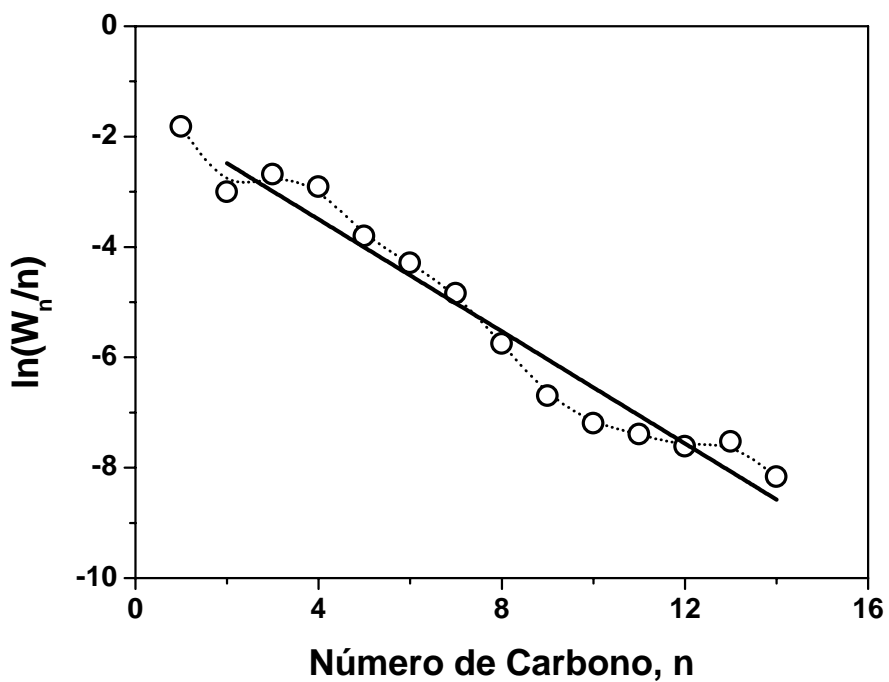


Figura 4.132 – Digrama ASF dos produtos da amostra 4,5Co4,5FeHZ12.

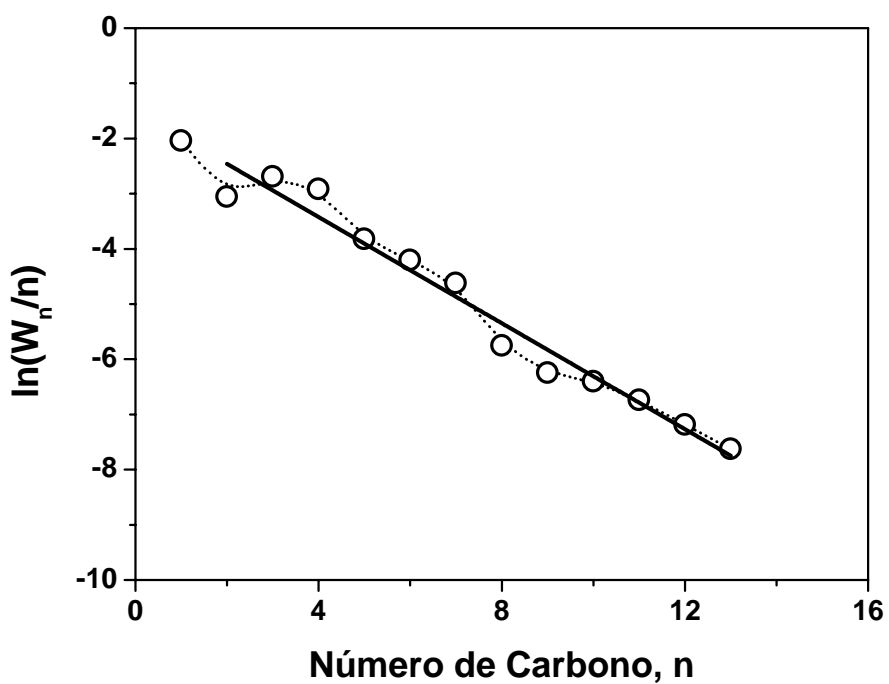


Figura 4.133 – Digrama ASF dos produtos da amostra 3Co6FeHZ12.

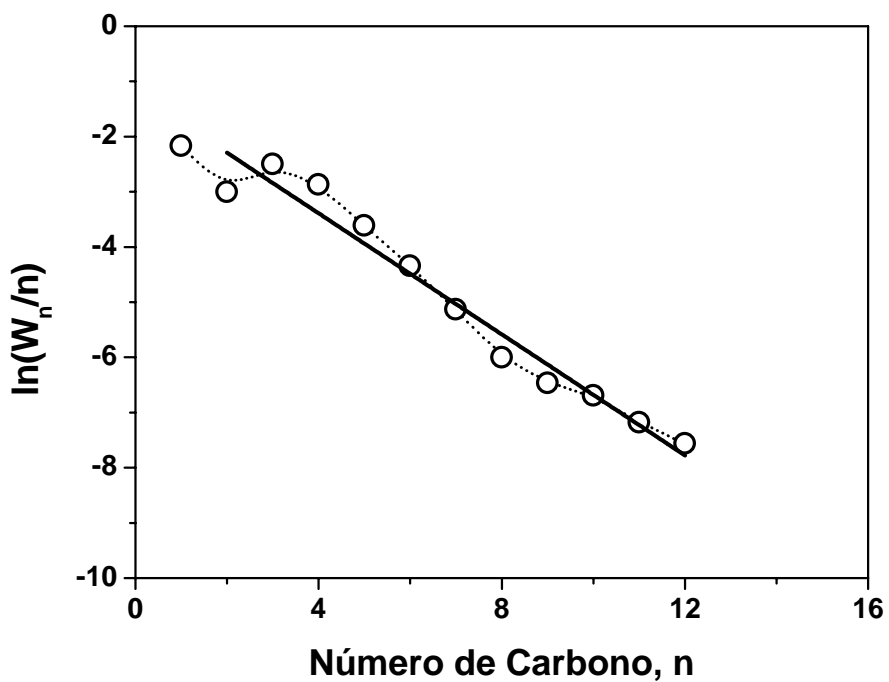


Figura 4.134 – Digrama ASF dos produtos da amostra 9FeHZ12.

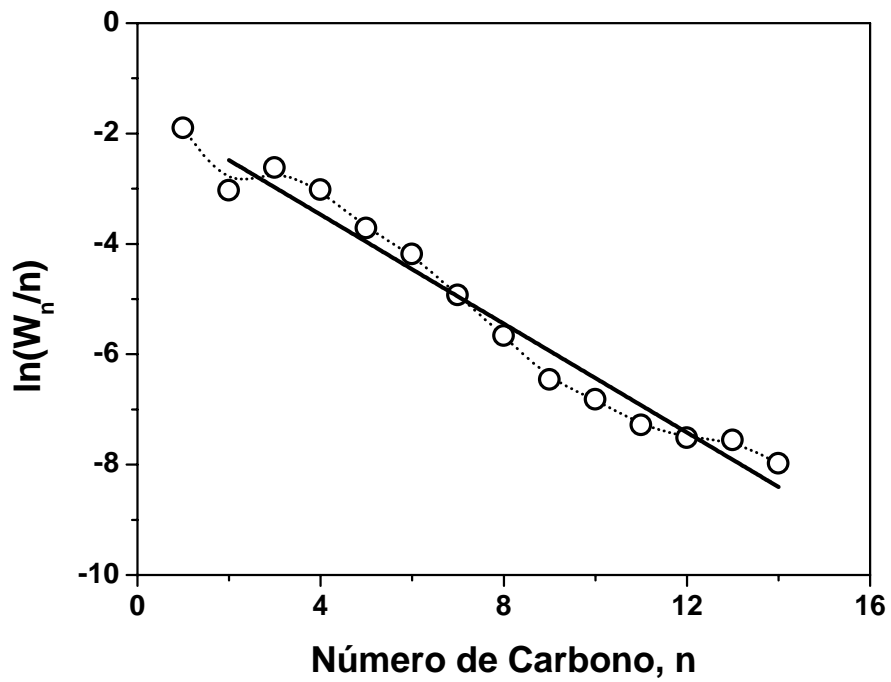


Figura 4.135 – Digrama ASF dos produtos da amostra 9CoHZ5.

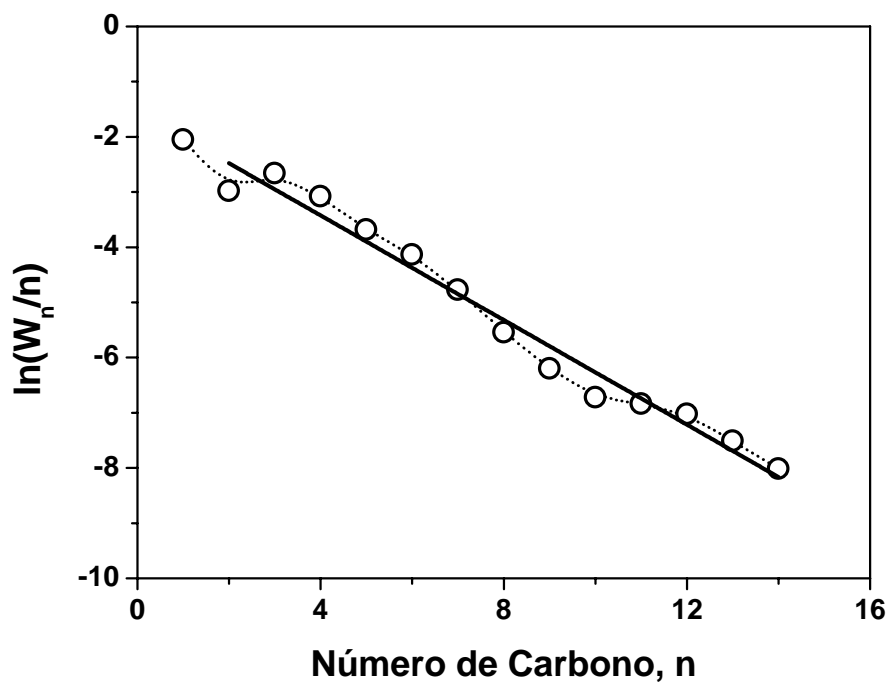


Figura 4.136 – Digrama ASF dos produtos da amostra 6Co3FeHZ5.

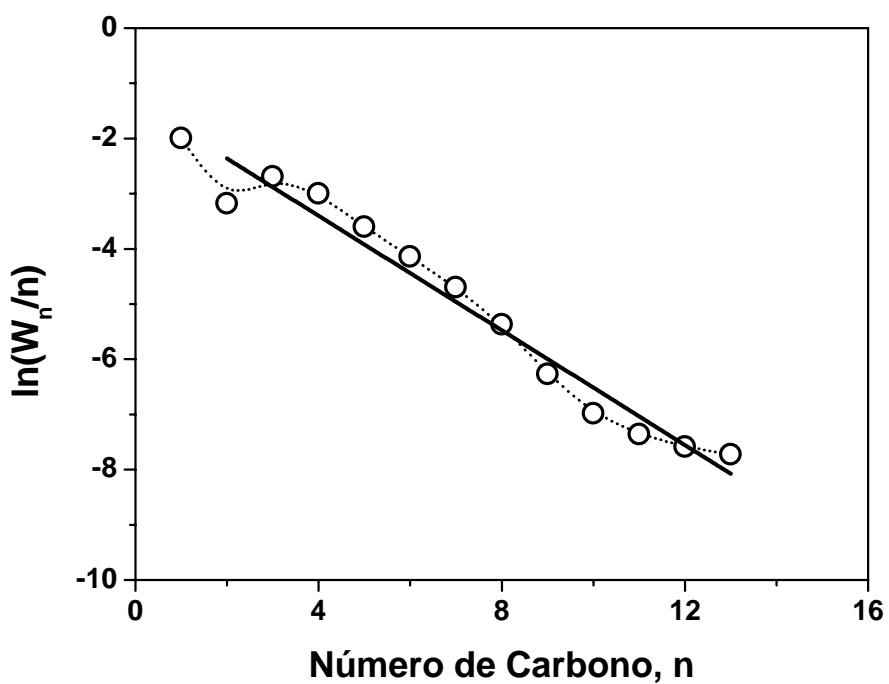


Figura 4.137 – Digrama ASF dos produtos da amostra 4,5Co4,5FeHZ5.

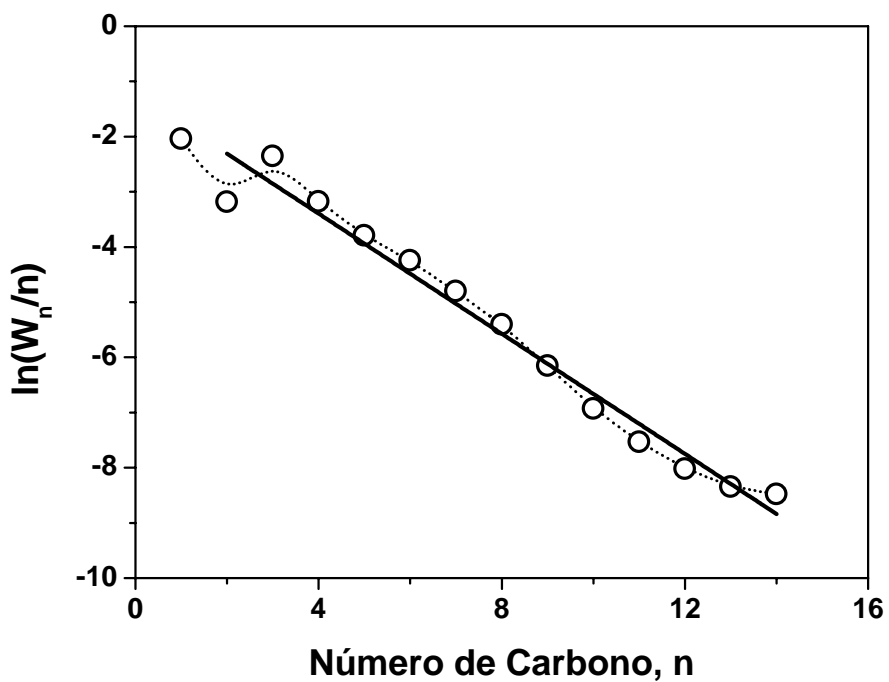


Figura 4.138. – Digrama ASF dos produtos da amostra 3Co6FeHZ5.



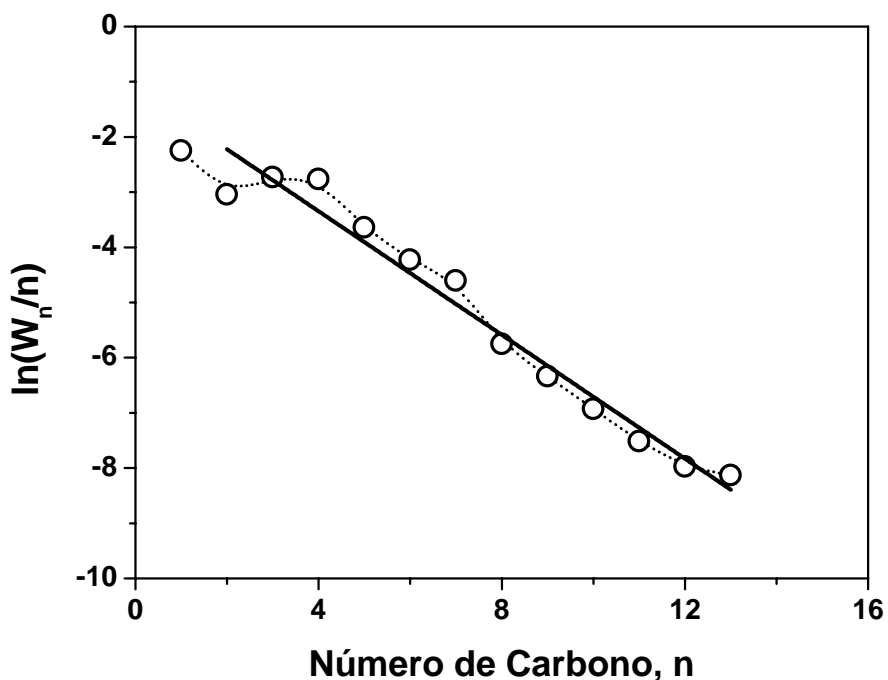


Figura 4.139 – Digrama ASF dos produtos da amostra 9FeHZ5.

A Tabela 4.27 indica a seletividade a metano dos catalisadores suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5. A quantidade de metano produzida pelas amostras variou de 10,9 a 16,1 %. Sendo que há uma tendência na diminuição da formação de metano, conforme se aumenta a concentração de ferro nos catalisadores. Estes resultados estão de acordo com dados da literatura (Pichler, 1952; Anderson, 1956) que indicam que os catalisadores de ferro apresentam baixa seletividade a metano, enquanto os de cobalto tendem a ser mais seletivo para este produto.

As seletividades a metano das amostras suportadas nas zeólitas são relativamente altas, contudo, estão na mesma faixa das relatadas para os catalisadores bimetálicos de Fe e Co suportados sobre TiO<sub>2</sub> (Duvenhage & Coville, 1997), SiO<sub>2</sub> (Arcuri, et al., 1984), e carvão ativado (Arai, et al., 1984).

Tabela 4.27 – Seletividade a metano dos catalisadores de Co e Fe suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5.

Amostra	Seletividade a CH <sub>4</sub> (%) <sup>a</sup>	Amostra	Seletividade a CH <sub>4</sub> (%) <sup>a</sup>
9CoHZ12	15,4	9CoHZ5	14,9
6Co3FeHZ12	12,0	6Co3FeHZ5	12,8
4,5Co4,5FeHZ12	16,1	4,5Co4,5FeHZ5	13,6
3Co6FeHZ12	13,1	3Co6FeHZ5	12,9
9FeHZ12	11,4	9FeHZ5	10,6

<sup>a</sup> Seletividade em percentagem mássica.

Nas Tabelas 4.28 e 4.29, estão indicadas às seletividades dos catalisadores a gás industrial (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), gás liquefeito de petróleo - GLP (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) e hidrocarbonetos líquidos (C<sub>5+</sub>), além dos dados de probabilidade de crescimento da cadeia. A seletividade a gás industrial varia entre 20 a 27% sendo que sua tendência é similar a do metano. As quantidades de GLP produzidas, de um modo geral, aumentam à medida que as concentrações de ferro nas amostras são aumentadas, estes resultados são similares aos de Duvenhage & Coville (1997) para catalisadores bimetálicos de Co e Fe suportados em titânia. A seletividade a hidrocarbonetos líquidos na faixa de C<sub>5+</sub> varia de 31,4 a 42,3%, mas estes dados não mostram uma correlação clara com as concentrações dos metais. Levando-se em conta o grau de conversão das amostras, torna-se evidente que os catalisadores bimetálicos contendo 6 e 4,5% de cobalto apresentam a maior produção de hidrocarbonetos na faixa de C<sub>5+</sub>.

A probabilidade de crescimento da cadeia para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 foi ligeiramente maior do que os suportados na HZSM-5, possivelmente este resultado foi devido às reações secundárias que ocorrem com maiores intensidades nos poros da HZSM-5.

De modo geral, os valores de  $\alpha$  obtidos para estes catalisadores foram relativamente baixos (na faixa de 0,57 a 6,3), quando comparado aos catalisadores de composição similar relatados na literatura (Duvenhage & Coville, 1997). Estes resultados estão relacionadas à pressão do sistema de reação, que no nosso caso foi de 1 atm, enquanto que os dados da

literatura foram obtidos em pressões de 10 atm, como as reações de crescimento de cadeia são favorecidas pela contração de volume os valores de  $\alpha$  tendem a ser maiores acima de 1 atm.

Tabela 4.28 – Seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia das amostras suportadas na zeólita HZSM-12.

Amostra	Seletividade (%) <sup>a</sup>			Prob. de Crescimento da Cadeia ( $\alpha$ )
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> +	
9CoHZ12	27,1	40,8	32,1	0,60
6Co3FeHZ12	20,2	37,5	42,3	0,63
4,5Co4,5FeHZ12	26,1	42,3	31,6	0,60
3Co6FeHZ12	22,4	42,0	35,6	0,62
9FeHZ12	21,4	47,2	31,4	0,58

<sup>a</sup> Seletividade em percentagem mássica.

Tabela 4.29 – Seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia das amostras suportadas na zeólita HZSM-5.

Amostra	Seletividade (%) <sup>a</sup>			Prob. de Crescimento da Cadeia ( $\alpha$ )
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> +	
9CoHZ5	24,5	41,3	34,2	0,61
6Co3FeHZ5	23,0	39,3	37,7	0,62
4,5Co4,5FeHZ5	21,9	40,2	37,8	0,59
3Co6FeHZ5	21,2	45,1	33,6	0,58
9FeHZ5	20,1	44,6	35,3	0,57

<sup>a</sup> Seletividade em percentagem mássica.

---

---

# Capitulo 5

## Conclusões

---

---

## 5. Conclusões

Os resultados das diversas análises físico-químicas, juntamente com os dados obtidos através dos testes catalíticos realizadas nos catalisadores de cobalto e/ou ferro suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 permitiram-nos obter as seguintes conclusões:

- As análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e as medidas de área superficial das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 utilizadas como suportes, indicaram que estes materiais possuem alto grau de cristalinidade, são isentos de fases amorfas e possuem áreas superficiais similares às relatadas na literatura. Estes dados evidenciam que os métodos de síntese empregados neste trabalho são adequados para a síntese destas zeólitas na forma pura;
- Os dados de composição química, obtidos através de FRX por energia dispersiva, para os metais Co e Fe suportados nas zeólitas, indicaram que as concentrações destes metais nos catalisadores foram muito próximas às pretendidas;
- Os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo os metais evidenciaram que durante a calcinação os nitratos de Co e de Fe se decompõem formando os óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Este comportamento foi exibido tanto pelos catalisadores monometálicos como pelos bimetálicos;
- As curvas TG/DTG das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 obtidas após a síntese hidrotérmica, indica que a maior parte do direcionador orgânico é removido de ambas as zeólitas, em atmosfera inerte, por volta de 550 °C, contudo há uma pequena perda de massa acima desta temperatura, provavelmente, associada remoção de coque e resíduos amínicos. A partir destes resultados, adotou-se um procedimento de calcinação para remoção do direcionador, que consiste de duas etapas, a primeira em atmosfera inerte e a segunda em atmosfera oxidante.
- As análises termogravimétricas, em atmosfera de ar sintético, dos catalisadores impregnados com os nitratos de Co e/ou de Fe, mostraram que estes sais se

decompõem em temperatura inferiores a 400 °C. Desse modo, definiu-se a temperatura para a calcinação das amostras como sendo 400 °C.

- Os diâmetros médios das partículas das zeólitas após a impregnação dos metais foram, praticamente idênticos aos dos suportes puros, evidenciando que o Co e Fe não causam aglomerações nas partículas das zeólitas.
- Os espectros de absorção no infravermelho dos suportes HZSM-12 e HZSM-5 mostraram bandas de absorção similares às observadas na literatura para estes materiais. Após a impregnação dos nitratos de Co e Fe, surge uma banda adicional próxima a 1384  $\text{cm}^{-1}$  atribuída aos íons nitratos e a banda localizada em 1634  $\text{cm}^{-1}$  (atribuída à água adsorvida) sofre um aumento considerável na intensidade indicando que as amostras se tornam mais higroscópicas. Após a calcinação, a banda relativa ao nitrato desaparece em todas as amostras, enquanto que nos materiais com concentrações de Co maiores que 3% houve o surgimento de uma banda por volta de 664  $\text{cm}^{-1}$  que foi atribuída ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
- As micrografias eletrônicas de varreduras dos catalisadores contendo os metais Co e Fe na forma de óxidos são, praticamente, idênticas as do suporte puro, exceto por algumas partículas da amostra 9CoHZ5 contendo planos bem definidos onde foi possível observar pequenos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Desse modo, torna-se evidente que as partículas de óxidos estão bem dispersas sobre a superfície das zeólitas.
- As medidas de área superficial dos catalisadores impregnados com os metais apresentaram valores um pouco menores do que os do suporte puro. Esta redução na área superficial está relacionada, no caso dos catalisadores com concentrações de Co maior que 3%, principalmente a diminuição da quantidade de zeólita na amostra, pois cerca de 12% da massa dos catalisadores contendo metais é formada pelos óxidos de cobalto e/ou ferro que possuem uma área superficial menor as zeólitas. Nos materiais contendo mais que 6% de ferro, além do efeito relatado anteriormente, a redução da área superficial ocorre, também, devido ao bloqueio dos poros da zeólita.

- A acidez superficial dos catalisadores contendo os metais foi levemente maior do que as suportes puros, indicando que parte dos metais impregnados, podem está ocupando posições de troca iônica dentro dos poros da zeólita, gerando complexos contendo grupos hidroxilas que causam um aumento na acidez do catalisador. Sendo que este aumento foi maior para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-5, que apresenta um maior número de sítios de troca iônica e cavidades internas onde estes complexos podem ser formados mais facilmente.
- As análises de RTP dos catalisadores contendo apenas cobalto, independentemente da zeólita empregada como suporte, são similares aos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , indicando que há pouca interação do Co com a superfície do suporte. No caso das amostras contendo apenas ferro, os perfis de RTP apresentam-se semelhantes aos do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , porém, o segundo estágio de redução está bastante deslocado para altas temperaturas, indicando que este metal tem uma maior interação com os suportes do que o cobalto.
- O padrão de redução dos catalisadores bimetálicos contendo ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 mostrou um comportamento intermediário entre os contendo somente um dos metais. Contudo, foi possível identificar que a presença do cobalto (que se reduz mais facilmente que o ferro) ocasiona um deslocamento do pico de redução, associado ao óxido de ferro, para menores temperaturas. Isto indica que o cobalto pode atuar como catalisador na redução do ferro, possivelmente via a adsorção de moléculas de hidrogênio e subsequente dissociação para a produção de hidrogênio radicalar na superfície do suporte aumentando o grau de redução da amostra.
- As curvas DTG dos catalisadores impregnados com Co e Fe, obtidas em atmosfera redutora de  $\text{H}_2$  mostram uma grande semelhança com os perfis de RTP, contudo as temperaturas para a completa redução dos óxidos de cobaltos e de ferro obtidas por estas análises foram inferiores aos valores medidos por RTP. A explicação mais provável para esta discrepância é o tipo de atmosfera usada na análise, que no caso de RTP foi uma mistura de 1,5%  $\text{H}_2$  em argônio e nas medidas por termogravimetria foi apenas  $\text{H}_2$  puro. A grande vantagem das análises

termogravimétrica em atmosfera de  $H_2$  sobre as de RTP, é que suas condições experimentais são praticamente idênticas as da redução do catalisador antes dos testes reacionais, fornecendo resultados muito mais confiáveis sobre o processo de redução dos metais na amostra.

- O grau de redução para as amostras suportadas nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5, variou de 67 a 88%. Sendo que foi observada uma tendência de aumento do grau de redução do catalisador à medida que se aumenta a concentração de cobalto. Este resultado é explicado pela maior redutibilidade do óxido de cobalto, conforme já comprovado pelas análises de RTP.
- As análises de dessorção a temperatura programada de hidrogênio para as amostras suportadas nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5, indicam que as quantidades de  $H_2$  adsorvidas pelos catalisadores bimetálicos foram maiores do que as dos monometálicos, evidenciando que os materiais contendo Co e Fe apresentam uma área metálica.
- As dispersões metálicas corrigidas de todos os catalisadores bimetálicos foram maiores do que as dos monometálicos, independentemente do suporte, contudo as amostras suportadas na zeólita HZSM-5 apresentaram dispersões maiores do que as da HZSM-12. Conseqüentemente, os diâmetros médios dos cristalitos dos metais nos catalisadores suportados na HZSM-5 foram menores do que na HZSM-12.
- Os diâmetros médios das partículas de cobalto e de ferro obtidos por DRX através do método de Scherrer apresentam valores um pouco maiores do que os obtidos por adsorção de  $H_2$ , contudo os diâmetros obtidos por DRX, no caso dos catalisadores bimetálicos, foram obtidos empregando apenas a linha de difração de um dos metais, o que pode levar as essas diferenças de medidas.
- Apesar das diferenças existentes entre os diâmetros médios dos cristalitos metálicos obtidos por DRX e os por DTP de  $H_2$ . Os resultados obtidos por DRX



exibiram a mesma tendência observada por adsorção de  $H_2$ , onde os catalisadores bimetálicos apresentaram uma maior dispersão do que os monometálicos.

- As curvas de conversão de monóxido de carbono em função do tempo de reação para os catalisadores suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 indicam que a conversão da reação atinge o estado estacionário por volta de 5,5 horas de reação para, praticamente todas as amostras, este resultado foi similar ao relatado por Ishihara et al. (1987) para catalisadores bimetálicos de Co e Fe suportados em sílica.
- As amostras suportadas na zeólita HZSM-5 apresentaram percentuais de conversão de CO maiores do que as suportadas na HZSM-12. Estes resultados estão relacionados não somente ao maior grau de dispersão das amostras suportadas na HZSM-5, mas também, a presença de pequenos cristalitos metálicos dentro das cavidades da zeólita que foram originados de átomos que ocupavam posições de troca iônica, sendo que estas partículas são muito mais acessíveis na estrutura da HZSM-5 do que na HZSM-12.
- As curvas de conversão de CO, com 6,5 h de reação, em função da concentração de Co e de Fe nas amostras indicam que, independentemente do suporte, os catalisadores bimetálicos contendo 6% de Co e 3% de Fe são os mais ativos nestas condições de reação. Seguido pelas amostras contendo 4,5% de Co e 4,5 % de Fe, que apresentam atividades comparáveis aos catalisadores monometálicos de cobalto. Enquanto que as amostras contendo concentrações de Fe maiores que 4,5% apresentaram as mais baixas conversões, sendo superior apenas aos catalisadores monometálicos de Fe. A menor atividade dos catalisadores contendo maiores quantidades de Fe é ocasionada pela maior atividade intrínseca do Co na reação de Fischer-Tropsch. Comparado ao Fe, o Co é muito mais resistente a oxidação pelo vapor de água produzido durante a reação. Portanto, sobre condições de reação idênticas os catalisadores de Co tendem a apresentarem maiores conversões do que os de Fe.

- A quantidade de metano produzida pelas amostras variou de 10,9 a 16,1 %. Sendo que há uma tendência na diminuição da formação de metano, conforme se aumenta a concentração de ferro nos catalisadores. Estes resultados estão de acordo com dados da literatura (Pichler, 1952; Anderson, 1956) que indicam que os catalisadores de ferro apresentam baixa seletividade a metano, enquanto os de cobalto tendem a ser mais seletivo para este produto.
- A seletividade a gás industrial apresenta uma tendência é similar a do metano. As quantidades de GLP produzidas, de um modo geral, aumentam à medida que as concentrações de ferro nas amostras são aumentadas. A seletividade a hidrocarbonetos líquidos na faixa de C<sub>5+</sub> não mostram uma correlação clara com as concentrações dos metais no catalisador, contudo, levando-se em conta o grau de conversão das amostras, observa-se que os catalisadores bimetálicos contendo 6 e 4,5% de cobalto apresentam a maior produção de hidrocarbonetos na faixa de C<sub>5+</sub>.
- A probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ) para os catalisadores suportados na zeólita HZSM-12 foi ligeiramente maior do que os suportados na HZSM-5, possivelmente este resultado foi devido às reações secundárias que ocorrem com maiores intensidades nos poros da HZSM-5.
- Os valores de  $\alpha$  obtidos para os catalisadores suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 foram relativamente baixos, quando comparado a catalisadores de composição similar relatados na literatura (Duvenhage & Coville, 1997), contudo, estes dados foram obtidos a pressão atmosférica, enquanto que os dados da literatura obtidos em pressões de 10 atm, como as reações de crescimento de cadeia são favorecidas pela contração de volume os valores de  $\alpha$  tendem a ser maiores com o aumento da pressão do sistema.



## Capitulo 6

# Sugestões para Futuros Trabalhos



## 6. Sugestões para Futuros Trabalhos

Apesar das diversas técnicas empregadas na caracterização dos catalisadores de cobalto e/ou ferro suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 são necessárias mais pesquisas para a melhor compreensão das propriedades destes materiais na reação de hidrogenação do monóxido de carbono para a produção de hidrocarbonetos. Dentre os principais estudos necessários para dar seqüência a este trabalho podemos destacar:

- Avaliar as propriedades catalíticas dos materiais sintetizados neste trabalho variando a temperatura, a pressão e a velocidade espacial, para se determinar quais as melhores condições experimentais para a utilização destes catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch, de modo a maximizar o rendimento em hidrocarbonetos líquidos na faixa de gasolina e diesel;
- Variar a razão molar  $H_2/CO$  no gás de síntese utilizado como reagente na reação de Fischer-Tropsch sobre os catalisadores sintetizados neste estudo, de modo a determinar a composição na alimentação do reator que produz o melhor rendimento em hidrocarbonetos líquidos na faixa de gasolina e diesel;
- Adicionar pequenas quantidades de metais nobres, tais como: Ru, Rh, Re, sobre os catalisadores de ferro e/ou cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 visando melhorar características como: reutilizabilidade dos metais ferro e/ou cobalto, dispersão metálica, propriedades de desativação, rendimento em hidrocarbonetos líquidos, etc.;
- Depositar os metais ferro e/ou cobalto nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 por outros métodos, tais como: troca iônica, ou impregnação por umidade incipiente, para se determinar qual a influencia do método de deposição sobre as propriedades catalíticas destes materiais na síntese de Fischer-Tropsch;
- Utilizar como suporte zeólitas com diferentes razões Si/Al, o que implica em materiais com diferenças na acidez de Brønsted, de modo a se determinar à relação entre a acidez do suporte e as propriedades catalíticas do material na SFT.

---

---

**Referências  
Bibliográficas**

---

---

## Referências Bibliográficas

1. ADESINA, A. A., Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs, *Appl. Catal. A*, v. 138, p. 345-367, 1996
2. ADRIS, A. M., ELNASHAIE, S. S. E. H.; HUGHES, R., A fluidized-bed membrane reactor for the steam reforming of methane, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 69, p.1061-1070. 1991.
3. AMENOMIYA, Y.; CVETANOVIC, R. J., Application of flash-desorption method to catalyst studies .1. ethylene-alumina system, *J. Phys. Chem.*, v. 67, p. 144-152, 1963.
4. ANDERSON, G.; NORBY, T.; MIDDLETON, P. H.; HANSEN, E. W.; DAHL, I., Oxidation of methane on a Au+SrFeO<sub>3</sub>-δ/YSZ electrode characterized by mass-spectroscopy and <sup>18</sup>O<sub>2</sub> pulses, *Chem. Eng. Technol.*, v. 18, p.139-147, 1995.
5. ANDERSON, J. R.; PRATT, K. C., *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Sydney: Academic Press, 1985, p. 65.
6. ANDERSON, R. B., *The Fischer-Tropsch synthesis*, New York: Academic Press, 1984.
7. ANDERSON, R. B., In: P. H. EMMETT (Ed.), *Catalysis*, New York: Reinhold, 1956, p. 4.
8. ARAI, H.; MITSUISHI, K.; SEIYAMA, T., TiO<sub>2</sub>-supported Fe-Co, Co-Ni, and Ni-Fe alloy catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Chem. Lett.*, v. 1(8), p. 1291-1294, 1984.
9. ARCURI, K. B.; SCHWARTZ, L. H.; PITROWSKI, R. D.; BUTT, J. B., Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts 4. Reaction and selectivity studies of the FeCo system, *J. Catal.*, v. 85, p. 349-361, 1984.

10. ARAÚJO, A. S.; CARVALHO, J. M.; ARAÚJO, A. K. C.; SOUZA, M. J. B., Cristalização hidrotérmica da zeólita ZSM-5 usando tetrapropilamônio como direcionador estrutural, *An. Assoc. Bras. Quím.*, 45 (1996) 117.
11. ARMOR, J. N., The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>, *App. Catal. A*, v. 176, p. 159-176, 1999.
12. BARNES, P. A.; PARKES, G. M. B.; BROWN, D. R.; CHARLEY, E. L., Applications of new high resolution evolved gas analysis systems for the characterization of catalysts using rate-controlled thermal analysis, *Thermochim. Acta*, v. 269, p. 665-676, 1995.
13. BARTHOLOMEW, C. H., Recent developments in Fischer-Tropsch catalysis, In: Guzzi, L. (Editor), *New Trends in CO Activation*, Amsterdam: Elsevier, 1991, p. 159.
14. BARTHOLOMEW, C. H.; PANNELL, R. B.; BUTLER, J. L., Support and crystallite size effects in CO hydrogenation on nickel, *J. Catal.*, v. 65, p. 335-347, 1980.
15. BRITISH PETROLEUM Co., BP statistical review of world energy, Londres: BP Co., 2003.
16. BELL, W. K.; HAAG, W. O.; KEIRKES, G. W.; KLOCKE, D. J., Low nitrogen iron-containing Fischer-Tropsch catalyst and conversion of synthesis gas therewith, US Patent 4.686.313, 1987.
17. BENZINGER, J. P.; MADIX, R. J., The effects of carbon, oxygen, sulfur and potassium adlayers on CO and H<sub>2</sub> adsorption on Fe [100], *Surf. Sci.*, v. 94, p.119-123, 1980.
18. BESSELL, S., Investigation of bifunctional zeolite-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts, *Appl. Catal. A*, v. 126, p. 235-244, 1995.
19. BHAUMIK, A.; DONGARE, M. K.; KUMAR, R., Synthesis of MTW-type microporous material and its vanadium-silicate analog using a new diquatery ammonium cation as a template, *Microp. Mater.*, v. 5, p. 173-178, 1995.

20. BILOEN, P.; SACHTLER, W. M. H., Mechanism of hydrocarbon synthesis over Fischer-Tropsch catalysts, *Adv. Catal.*, v. 30, p. 165-216, 1981.
21. BISWAS, J.; BICKLE, G. M.; GRAY, P. G., The role of deposited poisons and crystallite surface-structure in the activity and selectivity of reforming catalysts, *Catal. Rev.*, v. 30, p.161-247, 1988.
22. BRECK, D. W., *Zeolite Molecular Sieve - Structure Chemistry and Use*, New York: John Wiley & Sons, 1974, p. 245.
23. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W., *Sol-Gel Science*, New York: Academic Press, 1989.
24. BRODEN, G.; RHODIN, T. N.; BRUCKER, C. F.; BENBOW, R.; HURYCH, Z., Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition-metals - polarization effect on Ir [100], *Surf. Sci.*, v. 59, p. 593-611, 1976.
25. BRUNELLE, J. P., In: DELMON, B.; GRANGE, P.; JACOBS, P. A.; PONCELET, G. (Eds.), *Preparation of Catalysts II*, Amsterdam: Elsevier, 1979, p. 211.
26. CALLEJA, G; LUCAS, A. ; VAN GRIEKEN, R., Cobalt/HZSM-5 zeolite catalyst for the conversion of syngas to hydrocarbons, *Appl. Catal. A*, v. 68, p.11-29, 1991.
27. CHANG, T., New JV markets one-stop GTL package, *Oil & Gas Journal*, v. 98, n. 51, p. 46-49, dez. 2000.
28. CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S.; MAMMAN, A. S., Simultaneous steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen, *App. Catal. A*, v. 168, p. 33-, 1998.
29. CHU, P.; KEUHL, H., Method of preparing crystalline zeolite, US Patent 4.452.769, 1984



30. CORDERO, R. L., Caracterización de catalizadores por TPR, TPO y TPS, In: CARDOSO, D., JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. (Eds.), *2º Curso Ibero-Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes*, São Carlos: Editora UFSCar, 2001, p. 307.
31. CROMARTY, B.; CHLAPIK, K.; CIANCIO, D., *Proceedings of the NPRA Meeting*, San Antonio - TX, USA, March 1993, p. 22.
32. DE BOER, J. H.; LIPPENS, B. C.; LINSEN, B. G.; BROEKHOFF, J. C. P.; VAN DEN HEUVEL, A.; OSINGA, T. V., T-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption, *J. Colloid. Interface Sci.*, v. 21, p. 405, 1966.
33. DELMON, B.; GRANGE, P., In: JACOBS, P. A.; PONCELET G. (Eds.), *Preparation of Catalysts IV*, Amsterdam: Elsevier, 1987.
34. DEROUANE, E. G.; VEDRINE, J. C., On the role of shape selectivity in the catalytic conversion of alcohols and simple hydrocarbon molecules on zeolite ZSM-5, *J. Mol. Catal.*, v. 8, p. 479-483, 1980.
35. DEROUANE, E. G.; DETREMERRIE, A.; GABELICA, Z.; BLOM, N., Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolite I: physico-chemical properties of precursors and intermediates, *Appl. Catal.*, v. 1, p. 201-224, 1981.
36. DRY, M. E., The Fischer-Tropsch process – Commercial aspects, *Catal. Today*, v. 6, p. 183-206, 1990.
37. DRY, M. E., Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts, *Catal. Lett.*, v. 7, p. 241-245, 1991.
38. DRY, M. E., Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process, *App. Catal. A*, v. 138, p. 319-344, 1996.

39. DRY, M. E., The Fischer-Tropsch Synthesis, In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. (Eds.), *Cataysis Science and Technology*, New York: Springer-Verlag, 1981, v. 1, p. 159.
40. DUVENHAGE, D. J.; COVILLE, N. J., Fe:Co/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts for the Fischer-Tropsch reaction I: characterization and reactor studies, *Appl. Catal. A*, v.153, p. 43-67, 1997.
41. EHRLICH, G., Modern methods in surface kinetics - flash desorption, field emission microscopy, and ultrahigh vacuum techniques., *Adv. Catal.*, v. 14, p. 255-427, 1963.
42. ERNST, S.; JACOBS P. A.; MARTENS, J. A.; WEITKAMP, J., Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, *Zeolites*, v. 7, p. 458-462, 1987.
43. FARINA, G.L.; SUPP, E., Produce syngas for methanol, *Hydrocarbon Processing*, v. 71, p. 77-79, March 1992.
44. FARNETH, W. E.; GORTE, R. J., Methods for characterizing zeolite acidity, *Chem. Rev.*, v. 95, p. 615-635, 1995.
45. FERREIRA-APARICIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I., Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts, *App. Catal. A*, v.170, p. 177-187, 1998.
46. FISCHER, F.; TROPSCH, H., Preparation of Synthetic Oil Mixtures (Synthol) From Carbon Monoxide and Hydrogen, *Brennst. Chem.*, v. 4, p. 276-285, 1923
47. FLANIGEN, E. M., Structural analysis by infrared spectroscopy, In: RABO, J. A. (Ed.), *Zeolites Chemistry and Catalysis*. ACS Monograph Series, 171, Washington-DC: Am. Chem. Soc., 1976, p. 80.

48. FLORY, P. J., Molecular size distribution in linear condensation polymers, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 58(10), p. 1877-1885, 1936.
49. FOGER, K., Dispersed metal catalysts, In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. (Eds.), *Catalysis Science and Technology*, New York: Springer-Verlag, v. 6, p. 227-252, 1984.
50. FRIEDEL, R. A.; ANDERSON, R. B., Composition of synthetic liquid fuels. I. Product distribution and analysis of C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> paraffin isomers from cobalt catalyst, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 72, p.1212-1215, 1950.
51. FROHNING, C. D.; KOELBEL, H.; RALEK, M.; ROTTIG, W.; SCHNUR, F.; SCHULZ, H., Fischer-Tropsch Process, *Chemical Feedstocks from Coal*, New York: John Wiley & Sons, 1982, p. 300.
52. GITZEN, W. H., *Alumina as a Ceramic Material*, Columbus: American Ceramic Society. 1970
53. GOPAL, S.; YOO, K; SMIRNIOTIS, P. G., Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEAOH as template, *Microp. Mesop. Mat.*, v. 49, 149-156, 2001.
54. GUIL, J. M.; GUIL-LÓPEZ, R.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CORMA, A., Determining the topology of zeolites by adsorption microcalorimetry of organic molecules, *Microp. Mesop. Mater.*, v. 22, p. 269-279, 1998.
55. HAAG, W. O.; HUANG, T. J., Conversion of synthesis gas to hydrocarbon mixtures utilizing dual reactors, US Patent 4.159.995, 1979.
56. HAAG, W. O.; HUANG, T. J., Conversion of synthesis gas to hydrocarbon mixtures utilizing dual reactors, US Patent 4.279.830, 1981.
57. HEGEDUS, L. L.; CHOU; T. S., SUMMERS, J.C.; POTTER, N. M., In: DELMON, B., GRANGE, P., JACOBS, P.A. AND PONCELET G. (Eds.), *Preparation of Catalysts II*, Amsterdam: Elsevier, 1979, p. 171.

58. HEINEMANN, H.; CHANG, Y. F., partial oxidation of methane to syngas over Co/MgO catalysts - is it low-temperature, *Catal. Lett.*, v. 21, p. 215-224, 1993.
59. HERINGTON, E. F. G., Study of the Mechanism of Polymerization Reaction by Means of Size-Distribution Curves, *Trans. Faraday Soc.*, v. 40, p. 236-240, 1944.
60. HERINGTON, E. F. G., *Chem. and Ind. (Londres)*, p. 347, 1946.
61. HICKMAN, D. A.; SCHMIDT, L. D., Synthesis gas-formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths, *J. Catal.*, v. 138, p. 267-282, 1992.
62. HO, S. -C.; CHOU, T. -C., The role of anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FTIR spectra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 2279, 1995.
63. HOCHMUTH, J. K., Catalytic partial oxidation of methane over a monolith supported catalyst, *Appl. Catal. B*, v. 1, p. 89-100, 1992.
64. HOFSTAD, K. H.; HOEBINK J. H. B. J.; HOLMEN, A.; MARIN, G. B., Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts, *Catal. Today*, v. 40, p.157-170, 1998.
65. HU, Y. H.; RUCKENSTEIN, E., Temperature-programmed desorption of CO adsorbed on NiO/MgO, *J. Catal.*, v. 163, p. 306-311, 1996.
66. HUANG, Y. J.; SCHWARZ, J., The effect of catalyst preparation on catalytic activity 1. The catalytic activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by wet impregnation, *App. Catal.*, v. 30, p. 239-253, 1987a.
67. HUANG, Y. J.; SCHWARZ, J., The effect of catalyst preparation on catalytic activity: IV. The design of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by incipient wetness, *App. Catal.*, v. 32, p. 59-70, 1987b.

68. HUNTER, N. R.; PRABAWONO, D.; GESSER, H. D., The carbon dioxide reforming of methane in a thermal diffusion column reactor (TDCR) and a pyrolysis reactor (PR), *Catal. Today*, v. 42, p. 347-351, 1998.
69. IOANNIDES, T.; VERYKIOS, X. E., Development of a novel heat-integrated wall reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Today*, v. 46, p. 71-81, 1998
70. ISHIHARA, T.; EGUCHI, K.; ARAI, H., Hydrogenation of carbon monoxide over SiO<sub>2</sub>-supported Fe-Co, Co-Ni and Ni-Fe bimetallic catalysts, *Appl. Catal.*, v. 30, p. 225-238, 1987.
71. JANSEN, J. C., In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice, Stud. Surf. Sci. Catal.*; Amsterdam: Elsevier, v. 58, p. 77-92, 1991.
72. JOLIET, J. P., *De la solution à l'oxyde*, Paris: InterEditions-CNRS, 1994.
73. KATZER, J. R.; SLEIGHT, A. W.; GAJARDO, P.; MICHEL, J. B.; GLEASON, E. F.; MCMILLAN, S., The role of the support in CO hydrogenation selectivity of supported rhodium, *Faraday Discuss. R. Soc. Chem.*, v. 72, p. 121-133, 1981.
74. KELLNER, C. S.; BELL, A. T., Synthesis of oxygenated products from carbon monoxide and hydrogen over silica-supported and alumina-supported ruthenium catalysts, *J. Catal.*, v. 71, p. 288-295, 1981.
75. KEIL, F. J., Methanol-to-hydrocarbons: process technology, *Microp. Mesop. Mater.*, v. 29, p. 49-66, 1999.
76. KEITH, P. C., Natural-Gas Investigation by the Federal Power Commission, *Oil & Gas Journal.*, v. 45, p. 60-61, 1946.
77. KINGER, G.; LUGSTEIN, A.; SWAGERA, R.; EBEL, M.; JENTYS, A.; VINEK, H., Comparison of impregnation, liquid- and solid-state ion exchange procedures for the

- incorporation of nickel in HMFI, HMOR and HBEA - activity and selectivity in n-nonane hydroconversion, *Microp. Mesop. Mater.*, v. 39, p. 307-317, 2000.
78. KOMIYAMA, M., Design and preparation of impregnated catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 27, p. 341-372, 1985.
79. KOMIYAMA, M.; MERRIL, R. P.; HARNSBERGER, Concentration profiles in impregnation of porous catalysts - nickel on alumina, *J. Catal.*, v. 63, p. 35-52, 1980.
80. KORCHNAK, J. D., In: BIBBY, D. M.; CHANG, C. D.; HOWE, R. F.(Eds.), *Methane Conversion*, Amsterdam: Elsevier, 1988, p. 647.
81. KROLL, V. C. H.; SWAAN, H. M.; LACOMBE, S.; MIRODATOS, C., Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst 2. A mechanistic study, *J. Catal.*, v. 164, p. 387-398, 1997.
82. KRYLOV, O. V.; MAMEDOV, A. K.; MIRZABEKOVA, S. R., Interaction of carbon dioxide with methane on oxide catalysts, *Catal. Today*, v. 42, p. 211-215, 1998.
83. KUO, J. C. W., In: COOPER, B. R.; ELLINGSON, W. A. (Eds.), *Gasification and Indirect Liquefaction Science Technology of Coal Utilization*, New York: Plenum Press, 1984.
84. LEE, G. V. D.; PONEC, V., On some problems of selectivity in syngas reactions on the group-VIII metals, *Catal. Rev.*, v. 29, p. 183-218, 1987.
85. LEMAITRE, J. C., Temperature-programmed methods, In: DELANNAY, F. (Ed.), *Characterization of heterogeneous catalysts*, New York: Marcel Dekker, 1984, p. 29.
86. LE PAGE, J.-F.; COSYNS, J.; COURTY, FREUND; E.; FRANK, J.-F.; JACQUIN, Y.; JUGUIN, B.; MARCILLY, C.; MARTINO, G.; MIQUEL, J.; MONTARNAL R.; SUGIER, A.; VAN LANDEGHEM, H., *Applied Heterogeneous Catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts*, Paris: Éditions Technip. 1987, p. 79.

87. LI, S.; CHU, Y.; LIN, J.; GU, J.; YANG, Y., Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over NiO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Appl. Catal. A*, v. 134, p. 67, 1996.
88. LIVAGE, J., Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions, *Catal. Today*, v. 41, p. 3-19, 1998.
89. LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C., Sol-gel chemistry of transition-metal oxides, *Progr. Solid State Chem.*, v. 18, p. 259-341, 1988.
90. LU, Y.; XUE, J.; YU, C.; LIU, Y.; SHEN, S., Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst, *Appl. Catal. A*, v. 174, p. 121-128, 1998.
91. LUCAS, A., VALVERDE, J. L., CANAIZARES, P.; RODRIGUEZ, L., Partial oxidation of methane to formaldehyde over W/HZSM-5 catalysts, *Appl. Catal. A*, v. 172, p. 165-176, 1998.
92. MALLENS, E. P. J.; HOEBINK; J. H. B. J.; MARIN, G. B., An investigation on the reaction-mechanism for the partial oxidation of methane to synthesis gas over platinum, *Catal. Lett.*, v. 33, p. 291-304, 1995.
93. MANUAL DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES, Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995, p. 89.
94. MARK, M. F.; MAIER, W. F., CO<sub>2</sub>-reforming of methane on supported Rh and Ir catalysts, *J. Catal.*, v.164, p. 122-130, 1996.
95. MARTURANO, P., DROZDOVÁ, L., KOGELBAUER, A., PRINS, R., Fe/ZSM-5 prepared by sublimations of FeCl<sub>3</sub>: The structure of the Fe species as determined by IR, <sup>27</sup>Al MAS NMR and EXAFS spectroscopy, *J. Catal.*, v. 192, p. 236-247, 2000.
96. MEIER, W. M., OLSON, D .H.; BAERLOCHER, CH., *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4<sup>o</sup> Ed., New York: Elsevier, 1996.

97. MICHEL, S., cost to make CO or H<sub>2</sub> + CO, *Hydrocarbon Process.*, v. 68, p. 37-39, 1989.
98. MINACHEV, K.M. AND ISAKOV, Y. I., Catalytic properties of metal-containing zeolites, In: RABO, J. A. (Ed.), *Zeolites Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph Series 171, Washington-DC: Am. Chem. Soc., 1976, p. 552.
99. NAKAGAWA, K.; IKENAGA, N.; SUZUKI, T.; KOBAYASHI, T.; HARUTA, M., Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts, *Appl. Catal. A*, v. 169, p. 281-290, 1998.
100. NIJS, H. H., JACOBS, P. A.; UYTTERHOEVEN, J. B., Selective Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons - particle-size effect of ruthenium metal in faujasite-type zeolites, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, v. 23, p.1095-1096, 1979.
101. NOTARI, B., C1 chemistry, a critical review, *Catalytic Science Tecnology*, Tokyo: Kodansha Ltd., v. 1, 1991, p.55.
102. OERTEL, M.; SCHMITZ, J.; WEIRICH, W.; JENDRYSSEK-NEUMANN, D.; SCHULTEN R., Natural-gas steam cleavage with integrated hydrogen separation and collection, *Chem. Eng. Techn.*, v. 60, p. 218-219, 1988.
103. OKLANY, J. S.; HOU, K.; HUGHES, R., A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane, *Appl. Catal. A*, v. 170, p. 13-22, 1998.
104. ONIP (Organização Nacional da Indústria de Petróleo), Dados de Produção de Gás natural, 2004.
105. OPOKU-GYAMFI, K.; ADESINA, A. A., Kinetic studies of CH<sub>4</sub> oxidation over Pt-NiO/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a fluidised bed reactor, *Appl. Catal. A*, v. 180, p. 113-122, 1999.



106. PEREGO, G., Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques, *Catal. Today*, v. 41, p. 251-259, 1998.
107. PEREZ-PARIENTE, J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A., Crystallization mechanism of zeolite beta from (TEA)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O containing aluminosilicate gels., *Appl. Catal.*, v. 31, p. 35-64, 1987.
108. PICHLER, H., 25 years of synthesis of gasoline by catalytic conversion of carbon monoxide and hydrogen, *Adv. Catal.*, v. 4, p. 271-341, 1952.
109. PICHLER, H.; SCHULZ, H., Recent results in synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>, *Chem. -Ing. Tech.*, v. 42, p. 1162-1190, 1970.
110. PRAHU, A. K.; RADHAKRISHNAN R.; OYAMA, S. T., Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors, *App. Catal. A*, v. 183, p. 241-252, 1999.
111. PRETTRE, M.; EICHNER, C.; PERRIN, M., The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen, *Trans. Faraday. Soc.*, v. 43, p. 335-340, 1946.
112. RAO, U. V. S.; GORMLEY, R. J., Bifunctional catalysis in syngas conversions, *Catal. Today*, v. 6, p. 207-234, 1990
113. ROBERTSON, S. D.; MCNICOL, B. D.; DE BAAS, J. M.; KLOET, S. C.; JENKINS, J. W., Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction, *J. Catal.*, v. 37, p. 424-431, 1975.
114. GIORDANO, G., ZSM-12, In: ROBSON, H. (editor) & LILLERUD, K. P. (XRD Patterns), *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2<sup>o</sup> Ed., 2001, p. 551.
115. ROGER, R. N.; YASUDA, S. K.; ZINN, J., Pyrolysis as an analytical tool, *Anal. Chem.*, v. 32, p. 672-678., 1960.

116. ROSTRUP-NIELSEN, J. R., Production of synthesis gas, *Catal. Today*, v. 18, p. 305-324, 1993.
117. ROSTRUP-NIELSEN, J. R., Aspects of CO<sub>2</sub>-reforming of methane, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 81, p. 25-41, 1994.
118. ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; DYBKJAER, I.; CHRISTIANSEN, L. J., In: LASA, H. I. (Ed.), *Chemical Reactor Technology for Environmentally*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993, p. 249.
119. ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; HANSEN, J. H. B., CO<sub>2</sub>-reforming of methane over transition-metals, *J. Catal.*, v. 144, p. 38-49, 1993.
120. ROSTRUP-NIELSEN, J. R., TOTTRUP, P. B., In: *Proceedings of the Symposium in Science of Catalysis and its Applications in Industry*, Paper 39, Sindri, India, 1979, p. 22.
121. RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H., Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts, *Appl. Catal. A*, v. 133, p.149-161, 1995
122. SABATIER, P.; SENDERENS, J. B., New Synthesis of Methane, *Compte Rendus Hebd.*, v. 134, p. 514-516, 1902.
123. SACHTLER, W.M.H.; VAN SANTEN, R. A., In: FRANKENBURG, W. G., *Advances in Catalysis and Related Subjects*, v. 26, p. 69-76, 1977.
124. SOMORJAI, G. A., The catalytic-hydrogenation of carbon-monoxide - the formation of C1 hydrocarbons, *Catal. Rev.*, v. 23, p.189-202, 1981.
125. SCHULZ, G. V., *Z. Phys. Chem.*, v. 30, p. 379-, 1935.
126. SCHULZ, H., Selectivity and mechanism of the Fischer-Tropsch CO-hydrogenation, *CI Mol. Chem.*, v. 1, p. 231-243, 1985

127. SCHUURMAN, Y.; MARQUEZ-ALVAREZ, C.; KROLL, V. C. H.; MIRODATOS C., Unraveling mechanistic features for the methane reforming by carbon dioxide over different metals and supports by TAP experiments, *Catal. Today*, v. 46, p. 185-192, 1998.
128. SIE, S. T.; SENDEN, M. M. G.; WEICHEM, H. M. H., Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell middle distillate synthesis process (SMDS), *Catal. Today*, v. 8, p. 371-394, 1991.
129. SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; ARAÚJO, A. S., Estudo da síntese da zeólita ZSM-12 com diferentes razões Si/Al, In: 12<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, *Trabalhos Técnicos*, Rio de Janeiro: IBP, 2003, v. 1, p. 63-68.
130. SINFELT, J. H., *Bimetallic Catalysts*, New York: John Wiley & Sons, 1983.
131. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4<sup>o</sup> Ed., New York: Saunders College Publishing, 1992.
132. SNEL, R., Olefins from syngas, *Catal. Rev.*, v. 29, p. 361-445, 1987.
133. STÖCKER, M., Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior, *Microp. Mesop. Mater.*, v. 29, p. 3-48, 1999.
134. STORCH, H.; GOLUMBIC, N.; ANDERSON, R. B., 1951. *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, New York: John Wiley & Sons 1951.
135. SZOSTAK, R., *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification*, New York: Van Nostrand Reinhold, p. 60, 1989.
136. TAKAHASHI, M.; IWASAWA, Y.; OGASAWARA, S., The nature of adsorbed sites on catalysts II: behavior of basic compounds on silica-alumina catalyst in elevated temperatures, *J. Catal.*, v. 45, p. 15-24, 1976.

137. TIERNAN, M. J.; BARNES, P. A.; PARKES, G. M. B., New approach to the investigation of mechanisms and apparent activation energy for the reduction of metal oxides using constant reaction rate temperatures-programmed reduction, *J. Phys. Chem.*, v. 103, p. 338-345. 1999.
138. TIERNAN, M. J.; FESENKO, E. A.; BARNES, P. A.; PARKERS, G. M. B.; RONANE, M., The application of CRTA and linear heating thermoanalytical techniques to the study of supported cobalt oxide methane combustion catalysts, *Thermochim. Acta*, v. 379, p. 163-175, 2001a.
139. TIERNAN, M. J., BARNES, P. A., PARKERS, G. M. B., Reduction of iron oxide catalysts: the investigation of kinetics parameters using rate perturbation and linear heating thermoanalytical techniques, *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p. 220-228, 2001b.
140. TINDALL, B. M.; KING, D. L., Designing steam reformers for hydrogen-production, *Hydrocarbon Process.*, v. 73, p. 69, julho 1994.
141. TOKTAREV, A.V.; IONE, K. G., Studies on crystallization of ZSM-12 type zeolite, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 105, p. 333-340, 1997.
142. TOMISHIGE, K.; YAMAZAKI, O.; CHEN, Y.; YOKOYAMA, K.; LI, X.; FUJIMOTO, K., Development of ultra-stable Ni catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Catal. Today*, v. 45, p. 35-39, 1998.
143. TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B.; VON BALLMOOS, R., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 3<sup>o</sup> Ed., New York: Elsevier, 1996.
144. TRIMM, D.L., Catalysts Deactivation, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 68, p. 29, 1991.
145. TRIMM, D. L., *Design of Industrial Catalysts*, New York: Elsevier, 1980.
146. TRIMM, D. L., Catalysts for the control of coking during steam reforming, *Catal. Today*, v. 49, p. 3-10, 1999.

147. TWIGG, M.V., *Catalyst Handbook*, 2<sup>o</sup> ed., London: Manson, 1994.
148. VAN DER BURGT, M. J.; VAN KLINKEN, J.; SIE, S. T., *Inst. Pet. Rev.*, p. 45, abril 1990.
149. VANNICE, M. A., Catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>-CO mixtures over group-8 metals .1. specific activities and product distributions of supported metals, *J. Catal.*, v. 37, p. 449-461, 1975.
150. VANNICE, M. A., Catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>-CO mixtures over group 8 metals .5. catalytic behavior of silica-supported metals, *J. Catal.*, v. 50, p. 228-236, 1977.
151. VANNICE, M. A.; GARTEN, R. L., CO hydrogenation reactions over titania-supported nickel, *J. Catal.*, v. 86, p. 242-247, 1980.
152. VAUDRY, F.; DI RENZO, F.; ESPIAU, P.; FAJULA, F., Aluminum-rich zeolite beta, *Zeolites*, v. 19, p. 253-258, 1997.
153. VISWANATH, D. S.; CHELLAPPA, A. S., Partial Oxidation of Methane Using Ferric Molybdate Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1933-1940, 1995.
154. WANG, S.; LU, G. Q., MILLAR, G. J., Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art, *Energy Fuels*, v. 10, p. 896-904, 1996.
155. WENDER, I., Reactions of syngas, *Fuel Processing Technol.*, v. 48, p.189-297, 1996.
156. YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K., Development of highly stable nickel catalyst for methane steam reaction under low steam to carbon ratio, *Appl. Catal. A*, v. 136, p.49-56, 1996
157. ZHANG, Z.; VERYKIOS, X. E., Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. A*, v. 138, p. 109-133, 1995.