

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Síntese de catalisadores de cobalto suportados em diferentes
estruturas zeolíticas visando à produção de querosene de
aviação via Síntese de Fischer-Tropsch**

Lidiane Sabino da Silva

Maringá – PR - Brasil

Fevereiro de 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Síntese de catalisadores de cobalto suportados em diferentes estruturas zeolíticas visando à produção de querosene de aviação via Síntese de Fischer-Tropsch

Lidiane Sabino da Silva

Engenheiro Químico, UEM, 2009.

Mestre em Engenharia Química, M. Sc., UEM, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Coorientador: Prof. Dr. Victor Luis dos Santos
Teixeira da Silva

Tese de Doutorado, submetida à
Universidade Estadual de Maringá,
para obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Química, na área de
concentração de Desenvolvimento de
Processos.

Maringá – PR - Brasil

Fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

S586s Silva, Lidiane Sabino da
Síntese de catalisadores de cobalto suportados em diferentes estruturas zeolíticas visando à produção de querosene de aviação via síntese de Fischer-Tropsch / Lidiane Sabino da Silva. -- Maringá, PR, 2018.

xviii, 152 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Coorientador: Prof. Dr. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Catalisadores. 2. Zeolíticas - Catalizador. 3. Querosene de aviação. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

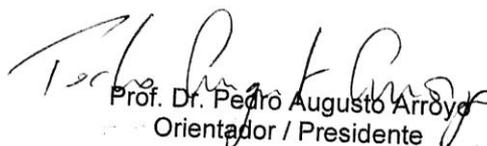
CDD 23.ed. 660.2995

Márcia Regina Paiva de Brito - CRB-9/1267

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

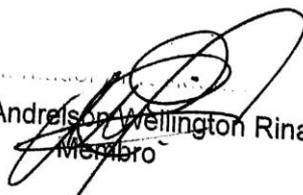
Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Lidiane Sabino da Silva perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 27 de fevereiro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Pedro Augusto Arróyo
Orientador / Presidente


Prof.^a Dr.^a Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Membro


Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Membro


Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi
Membro


Prof.^a Dr.^a Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza
Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela conclusão de mais esta etapa;

À minha mãe pelo apoio incondicional;

Ao meu pai pelo apoio e força espiritual;

Ao Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo pela orientação, dedicação e amizade;

Ao Prof. Dr. Victor pela orientação e apoio e Dr. Dora pela avaliação catalítica das amostras;

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química que me auxiliaram neste trabalho, em especial ao Valmir e à Mari;

Às meninas do COMCAP; Suzana e Kátia, por todo o auxílio e paciência na aquisição das imagens de MET e MEV;

À Jozi do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica, pelo auxílio na realização das análises de Fisissorção de N₂ e Redução a Temperatura Programada;

Aos colegas do Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel, em especial a Carina, Celso, Elias, Artur, Gabriela, Grace, Rodrigo, Silvio, Elciane, Kemely, Paola, Charlene, Fernanda, Júlia e Camila pelo aprendizado, amizade e paciência;

Aos amigos pelo apoio e compreensão;

À CAPES pelo suporte financeiro;

Enfim, a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SÍNTESE DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM DIFERENTES ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS VISANDO À PRODUÇÃO DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO VIA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Autora: Lidiane Sabino da Silva

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Coorientador: Prof. Dr. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva (PEQ/COPPE/UFRJ)

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900, Maringá-PR-Brasil, defendida em 27 de fevereiro de 2018.

RESUMO

Devido a constante expansão do setor aéreo e, conseqüentemente, a maior emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, têm se buscado combustíveis alternativos ao querosene de aviação derivado do petróleo. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal avaliar o efeito da estrutura de diferentes zeólitas com e sem presença de mesoporos, além da localização da fase ativa nos catalisadores, frente à Síntese de Fischer-Tropsch, visando à produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

Foram utilizadas as zeólitas H-ZSM-5, H-ZSM-12 e H-MCM-22, nas quais porosidade adicional foi inserida por meio de tratamento de dessilicalização utilizando hidróxido de sódio. Cobalto foi utilizado como fase ativa e foi inserido por meio de impregnação incipiente nas superfícies externas e internas da estrutura zeolítica, separadamente.

A partir da avaliação catalítica verificou-se que a presença de mesoporos com tamanho entre 10 e 20 nm nos catalisadores mantém a cristalinidade das zeólitas pentasil em torno de 90 % e aumenta a seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa. Além disso, dentre os catalisadores testados, o Co/H-ZSM-12 foi o que apresentou o maior potencial a hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação. Neste catalisador a seletividade a C₈-C₁₆ no início da reação alcança valores em torno de 40%. Sendo assim, infere-se que a estrutura zeolítica é a característica mais importante na obtenção de hidrocarbonetos de

cadeia longa por meio da Síntese de Fischer-Tropsch. Além disso, a seletividade pode ser delineada de acordo com a densidade de sítios ácidos e extensão dos caminhos difusionais nos catalisadores, sendo essas características relacionadas de forma direta com a morfologia da zeólita.

Palavras-chave: zeólitas; processo GTL; mesoporosidade; impregnação interna e externa; querosene de aviação.

**SYNTHESIS OF COBALT CATALYSTS SUPPORTED IN DIFFERENT
ZEOLITIC STRUCTURES FOR THE PRODUCTION OF JET FUEL
THROUGH FISCHER-TROPSCH REACTION**

Author: Lidiane Sabino da Silva

Advisor: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Advisor: Prof. Dr. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva (PEQ/COPPE/UFRJ)

PhD Thesis; Postgraduate Programe Chemical Engineering; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900, Maringá-PR-Brasil, presented in February, 27th 2018.

ABSTRACT

Due to the constant expansion of the air sector and, consequently, the increased greenhouse gas emissions in the atmosphere, alternative fuels have been sought for jet fuel derived from petroleum. In this context, the main objective of this work was to evaluate the effect of the different zeolitic structures with and without presence of mesoporous, besides the location of the active phase in catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis, aiming at the production of hydrocarbon in the jet fuel range.

The zeolites H-ZSM-5, H-ZSM-12 and H-MCM-22 were used, in which additional porosity was inserted by desilication treatment using sodium hydroxide. Cobalt was used as active phase and it was inserted by dry impregnation on the external and internal surfaces of the zeolitic structure, separately.

It was verified from the catalytic evaluation that the presence of mesoporous with size between 10 and 20 nm in the catalysts keeps the crystallinity of the pentasil zeolites around 90% and increases the selectivity to long chain hydrocarbons. Moreover, among the tested catalysts, Co/H-ZSM-12 presented the highest potential for hydrocarbons in the aviation kerosene range. In this catalyst the selectivity to C₈-C₁₆ at the beginning of the reaction reaches values around 40%. Thus, the zeolite structure is the most important feature in obtaining long chain hydrocarbons by Fischer-Tropsch Synthesis. In addition, selectivity can be delineated according to the density of acid sites and extension of the

diffusion pathways in catalysts, and these characteristics are directly related to the zeolite morphology.

Keywords: zeolites; GTL process; mesoporosity; external and internal impregnation; jet fuel.

Índice Geral

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1. Breve Histórico da Aviação.....	5
II.2. Características do Querosene de Aviação (QAV).....	6
II.3. Propriedades Físico-Químicas do Querosene de Aviação (QAV)	7
II.4. Processo convencional para obtenção de querosene de aviação	9
II.5. Processos alternativos para obtenção de querosene de aviação	10
<i>II.5.1. Combustível de Aviação Semi-sintético</i>	<i>10</i>
<i>II.5.2. Combustível de Aviação Totalmente Sintético</i>	<i>11</i>
<i>II.5.3. Óleos Vegetais Hidroprocessados</i>	<i>12</i>
<i>II.5.4. Biodiesel.....</i>	<i>15</i>
II.6. Obtenção de combustíveis líquidos pelo processo Fischer-Tropsch	16
<i>II.6.1. A Produção de Gás de Síntese</i>	<i>17</i>
II.6.1.1. O processo GTL.....	19
II.6.1.2. O Processo CTL.....	20
II.6.1.3. O Processo BTL.....	22
<i>II.6.2. A Síntese de Fischer-Tropsch</i>	<i>23</i>
II.7. Catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch.....	26
II.8. Suportes catalíticos para a Síntese de Fischer-Tropsch	27
II.9. Influência do Tipo de Suporte	28
<i>II.9.1. Zeólitas.....</i>	<i>34</i>
II.9.1.1. ZSM-5.....	36
II.9.1.2. ZSM-12.....	37
II.9.1.3. MCM-22.....	38
II.10. Influência da Porosidade Adicional no Suporte.....	40
II.11. Influência da Acidez do Suporte.....	49
II.12. Considerações Finais	53
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	55
III.1. Síntese dos Catalisadores.....	55
<i>III.1.1. Obtenção das estruturas zeolíticas</i>	<i>55</i>
III.1.1.1. ZSM-5	55

III.1.1.2. Síntese da ZSM-12	55
III.1.1.3. Síntese da MCM-22	56
III.1.2. Dessilicalização das Zeólitas	56
III.1.3. Impregnação do Metal Ativo	57
III.3. Caracterização dos Catalisadores	59
III.3.1. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)	60
III.3.2. Difração de Raios X (DRX)	60
III.3.3. Análise por Fisissorção de N ₂	61
III.3.4. Dessorção de NH ₃ a Temperatura Programada (DTP/NH ₃)	61
III.3.5. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (EITF)	62
III.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
III.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	63
III.3.8. Redução a Temperatura Programada (RTP)	63
III.4. Avaliação Catalítica frente à Síntese de Fischer-Tropsch	63
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
IV.1. Zeólitas	67
IV.1.1. Difração de Raios X	67
IV.1.2. Espectrometria de Absorção Atômica	70
IV.1.3. Fisissorção de N ₂	71
IV.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	78
IV.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão	82
IV.1.6. Dessorção de NH ₃ a Temperatura Programada	89
IV.1.7. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier	93
IV.2. Catalisadores	95
IV.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica	95
IV.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	96
IV.2.3. Difração de Raios X	107
IV.2.4. Fisissorção de N ₂	109
IV.2.5. Redução a Temperatura Programada	115
IV.3. Avaliação Catalítica frente à Síntese de Fischer-Tropsch	120
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	134
CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS	136

Índice de Figuras

Figura II.1: Rota convencional simplificada para a produção de querosene de aviação a partir do petróleo. Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).....	10
Figura II.2: Esquema de produção do querosene de aviação totalmente sintético (FSJF) produzido pela Sasol. Fonte: Adaptado de Moses e Roets (2009).....	12
Figura II.3: Processo de obtenção de combustível de aviação utilizado pela Syntroleum. Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).....	13
Figura II.4: Processo de obtenção de combustível de aviação utilizado pela Syntroleum. Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).....	14
Figura II.5: Distribuição de número de carbonos apresentando n/iso-parafinas do combustível produzido pelo processo UOP. Fonte: Adaptado de Rahmes et al. (2009).	15
Figura II.6: Fluxograma do processo de transesterificação para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos. Fonte: Adaptado de Blakey et al. (2011).....	16
Figura II.7: Fluxograma exemplificando um processo GTL. Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).....	20
Figura II.8: Processo CTL a partir da liquefação indireta do carvão. Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).....	21
Figura II.9: Representação esquemática da perda de área específica de alguns suportes com o aumento da temperatura. Fonte: Adaptado de Maitlis e Klerk (2013).....	28
Figura II.10: Seletividade a hidrocarbonetos produzidos pelos catalisadores de cobalto suportados em zeólitas diferentes, sendo: HB – beta; HM, mordenita; HU – Y ultraestabilizada (USY); e HZ – ZSM-5. Fonte: Adaptado de Zola et al. (2007).....	31
Figura II.11: Distribuição de número de carbonos dos produtos obtidos na SFT para os catalisadores híbridos utilizando os suportes ZSM-12 e ZSM-5. Condições: T=220 °C; P=20 bar. Fonte: Kibby et al. (2013).....	33
Figura II.12: Diagrama de Anderson-Schulz-Flory (ASF) para os catalisadores híbridos sintetizados. Condições: T=215 °C, P=10 bar. Círculos: catalisador híbrido com ZSM-5; Quadrados: catalisador híbrido com ZSM-12. Fonte: Kibby et al. (2013).....	34
Figura II.13: Representação dos anéis de dez membros (10MR) e da estrutura da zeólita ZSM-5. Fonte: Adaptado de Baerlocher et al. (2007).....	37

Figura II.14: Representação dos anéis de doze membros (12MR) e da estrutura da zeólita ZSM-12. Fonte: Adaptado de Baerlocher et al. (2007).....	38
Figura II.15: Representação dos anéis de dez (10MR) e doze membros (12MR) e da estrutura da zeólita MCM-22. Fonte: Adaptado de Baerlocher et al. (2007).....	39
Figura II.16: Esquema representativo da desaluminização em estruturas zeolíticas utilizando vapor e solução ácida. Fonte: Adaptado de Groen et al. (2005a).....	41
Figura II.17: Esquema representativo da dessilicalização seletiva em estruturas zeolíticas. Fonte: Adaptado de Groen et al. (2007b).....	41
Figura II.18: Representação esquemática simplificada da influência da quantidade de alumínio sobre o tratamento de dessilicalização associado ao mecanismo de formação de poros. Fonte: Adaptado de Groen et al. (2004a).....	43
Figura II.19: Evolução da conversão de CO durante a Síntese de Fischer-Tropsch a 240 °C, 15 bar, H ₂ /CO=2 e GHSV/m _{stp} ³ kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ =2,4 (símbolos sólidos) e 6,0 (símbolos abertos). Fonte: Sartipi et al. (2013a).....	44
Figura II.20: Distribuição de número de carbonos dos catalisadores durante a Síntese de Fischer-Tropsch a 240 °C, 15bar, H ₂ /CO=2 e GHSV/m _{stp} ³ kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ =2,4 (cores sólidas) e 6,0 (cores tracejadas). Fonte: Sartipi et al. (2013a).....	45
Figura II.21: Seletividade de número de carbonos dos produtos obtidos na Síntese de Fischer-Tropsch após 20 horas de reação a 15bar, H ₂ /CO=2, GHSV/m _{stp} ³ kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ =2,4 e a) 240 °C e b) 220 °C. Cores sólidas: n-parafinas; cores tracejadas: soma de isoparafinas e olefinas. Fonte: Sartipi et al. (2013c).....	46
Figura II.22: Distribuição molar dos produtos da SFT após 20 horas de reação a 240 °C, 15 bar, H ₂ /CO=2 e GHSV/m _{stp} ³ kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ =6,0 para o catalisador Co/mesoH-ZSM-5 e 2,4 para os demais. Fonte: Sartipi et al. (2013c).....	47
Figura II.23: Isotermas de distribuição de tamanho de mesoporos. Fonte: Adaptado de Wang et al. (2015).....	48
Figura II.24: Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted. Fonte: Adaptado de Moreno e Rajagopal (2009).....	50
Figura II.25: Formação de sítios ácidos de Lewis em zeólitas. Fonte: Adaptado de Stocker et al. (2005).....	51
Figura III.1. Representação esquemática da unidade experimental onde foram conduzidos os testes de avaliação catalítica na Síntese de Fischer-Tropsch.....	65

Figura IV.1: Difrações de Raios X das zeólitas H-ZSM-5 antes e após tratamentos de dessilicalização (D1, D2 e D3).....	68
Figura IV.2: Difrações de Raios X das zeólitas H-ZSM-12 antes e após tratamentos de dessilicalização (D1 e D2).....	68
Figura IV.3: Difrações de Raios X da zeólita H-MCM-22.....	69
Figura IV.4: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ das zeólitas H-ZSM-5, H-ZSM-5(D1), H-ZSM-5(D2) e H-ZSM-5(D3).....	72
Figura IV.5: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ das zeólitas H-ZSM-12, H-ZSM-12(D1) e H-ZSM-12(D2).....	73
Figura IV.6: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ da zeólita H-MCM-22 e H-MCM-22(D1).....	73
Figura IV.7: Distribuição de tamanho de mesoporos das zeólitas H-ZSM-5 antes e após a dessilicalização obtido pelo método BJH.....	74
Figura IV.8: Distribuição de tamanho de mesoporos das zeólitas H-ZSM-12 antes e após a dessilicalização obtido pelo método BJH.....	75
Figura IV.9: Distribuição de tamanho de mesoporos das zeólitas H-MCM-22 antes e após a dessilicalização obtido pelo método BJH.....	75
Figura IV.10: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-5.....	78
Figura IV.11: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-5.....	79
Figura IV.12: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-5(D2).....	79
Figura IV.13: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-5(D2).....	80
Figura IV.14: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12.....	80
Figura IV.15: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12.....	81
Figura IV.16: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12(D2).....	81
Figura IV.17: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12(D2).....	82
Figura IV.18: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5.....	83
Figura IV.19: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5.....	83
Figura IV.20: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D1).....	84
Figura IV.21: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D1).....	84
Figura IV.22: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D2).....	85
Figura IV.23: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D2).....	85
Figura IV.24: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D3).....	86
Figura IV.25: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D3).....	86
Figura IV.26: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D3).....	87

Figura IV.27: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-12.....	88
Figura IV.28: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-12(D2).....	88
Figura IV.29: Perfis de dessorção de amônia a temperatura programada das zeólitas H-ZSM-5.....	89
Figura IV.30: Perfis de dessorção de amônia a temperatura programada das zeólitas H-ZSM-12.....	90
Figura IV.31: Perfil de dessorção de amônia a temperatura programada da zeólita H-MCM-22.....	90
Figura IV.32: Espectroscopia na região do infravermelho das H-ZSM-5 com piridina adsorvida.....	93
Figura IV.33: Espectroscopia na região do infravermelho das H-ZSM-12 com piridina adsorvida.....	94
Figura IV.34: Espectroscopia na região do infravermelho das H-MCM-22 com piridina adsorvida.....	94
Figura IV.35: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(in).....	97
Figura IV.36: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(in).....	98
Figura IV.37: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(in).....	98
Figura IV.38: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(in).....	99
Figura IV.39: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(out).....	100
Figura IV.40: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(out).....	100
Figura IV.41: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(out).....	101
Figura IV.42: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(out).....	101
Figura IV.43: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-12(in).....	102
Figura IV.44: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-12(in).....	103

Figura IV.45: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-12(out).....	103
Figura IV.46: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(in).....	104
Figura IV.47: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(in).....	105
Figura IV.48: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(in).....	105
Figura IV.49: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(out).....	106
Figura IV.50: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(out).....	106
Figura IV.51: Difrações de Raios X dos catalisadores Co/H-ZSM-5.....	107
Figura IV.52: Difrações de Raios X dos catalisadores Co/H-ZSM-12.....	108
Figura IV.53: Difrações de Raios X dos catalisadores Co/H-MCM-22.....	108
Figura IV.54: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ dos catalisadores Co/H-ZSM-5(in), Co/H-ZSM-5(D1/in), Co/H-ZSM-5(D2/in) e Co/H-ZSM-5(D3/in).....	110
Figura IV.55: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ dos catalisadores Co/H-ZSM-5(out), Co/H-ZSM-5(D1/out), Co/H-ZSM-5(D2/out) e Co/H-ZSM-5(D3/out).....	110
Figura IV.56: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ dos catalisadores Co/H-ZSM-12(in), Co/H-ZSM-12(D1/in) e Co/H-ZSM-12(D2/in).....	111
Figura IV.57: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ dos catalisadores Co/H-ZSM-12(out), Co/H-ZSM-12(D1/out) e Co/H-ZSM-12(D2/out).....	111
Figura IV.58: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ dos catalisadores Co/H-MCM-22(in) e Co/H-MCM-22(out).....	112
Figura IV.59: Distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores Co/H-ZSM-5 obtidos pelo método BJH.....	113
Figura IV.60: Distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores Co/H-ZSM-12 obtidos pelo método BJH.....	113
Figura IV.61: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-ZSM-5(in).....	116
Figura IV.62: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-ZSM-5(out).....	116

Figura IV.63: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-ZSM-12(in).....	117
Figura IV.64: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-ZSM-12(out).....	117
Figura IV.65: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-MCM-22(in) e Co/H-MCM-22(out).....	118
Figura IV.66: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-5(in) a esquerda e Co/H-ZSM-5(out) a direita.....	120
Figura IV.67: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-5(D2/in) a esquerda e Co/H-ZSM-5(D2/out) a direita.....	121
Figura IV.68: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-5(D3/in) a esquerda e Co/H-ZSM-5(D3/out) a direita.....	121
Figura IV.69: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-12(in) a esquerda e Co/H-ZSM-12(out) a direita.....	124
Figura IV.70: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-12(D1/in) a esquerda e Co/H-ZSM-12(D1/out) a direita.....	124
Figura IV.71: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-12(D2/in) a esquerda e Co/H-ZSM-12(D2/out) a direita.....	124
Figura IV.72: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-MCM-22(in) a esquerda e Co/H-MCM-22(out) a direita.....	128
Figura IV.73: Distribuição de produtos na Síntese de Fischer-Tropsch após 0,1h de reação.....	130
Figura IV.74: Distribuição de produtos na Síntese de Fischer-Tropsch após 24h de reação.....	130

Índice de Tabelas

Tabela II.1: Reações de formação do gás de síntese. Fonte: Adaptado de Rostrup-Nielsen et al. (2002).....	18
Tabela II.2: Fatores que influenciam na atividade e seletividade a produtos na SFT. Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2013).....	25
Tabela II.3: Distribuição de número de carbonos para vários catalisadores de cobalto suportado em diferentes zeólitas. Fonte: Adaptado de Bessel (1995).....	30
Tabela II.4: Distribuição de produtos para as amostras sintetizadas após 7-8 h de reação. Fonte: Adaptado de Martínez et al. (2008).....	32
Tabela II.5: Propriedades químicas e texturais dos suportes empregados na preparação dos catalisadores para a SFT. Fonte: Adaptado de Sartipi et al. (2013c).....	46
Tabela II.6: Desempenho de catalisadores Co/H-ZSM-5 na Síntese de Fischer-Tropsch. Fonte: Adaptado de Wang et al. (2015).....	48
Tabela II.7: Avaliação catalítica dos catalisadores na SFT. Dados referentes ao período pseudo-estacionário. Fonte: Adaptado de Ravishankar et al. (2005).....	52
Tabela III.1: Condições utilizadas na dessilicalização das zeólitas.....	57
Tabela III.2: Catalisadores sintetizados.....	59
Tabela IV.1. Cristalinidade das zeólitas antes e após os tratamentos de dessilicalização.....	70
Tabela IV.2. Razão Si/Al das zeólitas.....	71
Tabela IV.3: Parâmetros texturais das zeólitas sintetizadas.....	77
Tabela IV.4: Acidez total e quantidade de sítios ácidos fracos e fortes.....	91
Tabela IV.5: Porcentagem de contribuição do alumínio das zeólitas na quantidade total de sítios ácidos.....	92
Tabela IV.6: Teores de cobalto impregnados nos catalisadores.....	96
Tabela IV.7: Parâmetros texturais dos catalisadores sintetizados.....	114
Tabela IV.8: Grau de redução dos catalisadores sintetizados.....	119
Tabela IV.9: Seletividades obtidas para os catalisadores Co/H-ZSM-5 na Síntese de Fischer-Tropsch.....	122

Tabela IV.10: Fator de probabilidade e de crescimento de cadeia dos catalisadores Co/H-ZSM-5.....	123
Tabela IV.11: Seletividades obtidas para os catalisadores Co/H-ZSM-12 na Síntese de Fischer-Tropsch.....	125
Tabela IV.12: Fator de probabilidade e de crescimento de cadeia dos catalisadores Co/H-ZSM-12.....	127
Tabela IV.13: Seletividades obtidas para os catalisadores Co/H-MCM-22 na Síntese de Fischer-Tropsch.....	128
Tabela IV.14: Fator de probabilidade e de crescimento de cadeia dos catalisadores Co/H-MCM-22.....	129

Lista de Nomenclaturas

ANP – Agência Nacional de Petróleo

ASF - *Anderson-Schulz-Flory*

BTL – *Biomass to Liquid*

CTL – *Coal to Liquid*

GTL – *Gas to Liquid*

FSJF - *Fully Synthetic Jet Fuel*

FT – Fischer-Tropsch

GHSV - *Gas Hourly Space Velocity*

HRJF - *Hydroprocessed Renewable Jet Fuel*

HTFT - *High Temperature Fischer-Tropsch*

LDC - liquefação direta do carvão

LIC - liquefação indireta do carvão

LTFT - *Low Temperature Fischer-Tropsch*

QAV – Querosene de Aviação

RTP - *Rapid Thermal Processing*

SSJF - *Semisynthetic Jet Fuel*

SFT – Síntese de Fischer-Tropsch

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A taxa de expansão do setor aéreo brasileiro, no período de 2003 a 2008, foi de 10% ao ano. Todavia, este crescimento foi ainda mais expressivo nos últimos anos devido à realização da Copa do Mundo de Futebol, ocorrida em 2014, e teve um impulso a mais com a realização dos Jogos Olímpicos que ocorreu em 2016. O Brasil, em razão de suas dimensões continentais, que correspondem à quinta maior superfície do mundo, com um território de 8.511.965 km², tem no transporte aéreo um importante instrumento de desenvolvimento e integração nacional, estimulando negócios entre as regiões (MCKINSEY & COMPANY, 2010).

De uma maneira geral, o setor de transporte aéreo, devido à constante expansão, a qual também ocorre em nível mundial, vem sendo pressionado a reduzir suas emissões de CO₂, pois a aviação é responsável por 3% dessas emissões. Além disso, por causa das perspectivas de crescimento deste setor, há indícios de um aumento ainda maior nas emissões de CO₂ nos próximos anos (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2015). Por esta razão, as empresas aéreas associadas à *International Air Transport Association* (IATA) se comprometeram a aperfeiçoar a eficiência na utilização de combustível em 1,5% por ano, até 2020, além de não aumentar a emissão de CO₂ até 2020 e reduzir em 50% as emissões até 2050, comparativamente aos índices de 2005 (AIR TRANSPORT ACTION GROUP, 2015). Tais obrigações, no futuro, poderão limitar o mercado da aviação civil e estimular a busca por alternativas. No entanto, a demanda por combustíveis tende a se expandir, já que a demanda de passageiros irá dobrar até 2030 (INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION, 2014), mesmo com os possíveis ganhos de eficiência energética (estimados entre 30% e 50%), provenientes do aperfeiçoamento da aerodinâmica, da

redução do peso das aeronaves, dos avanços na tecnologia dos propulsores e da adoção de melhores práticas de gestão do tráfego aéreo (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

De fato, historicamente, desde a primeira aeronave fabricada, a indústria aérea procura diminuir o consumo de combustíveis por meio do aprimoramento das tecnologias utilizadas. Embora haja uma diminuição das emissões com o decorrer dos anos, devido às novas tecnologias empregadas, a velocidade com que as quais podem realizar esse benefício é comprometida pelo fato de as empresas aéreas manterem seus ativos em uso por cerca de quarenta anos, por causa ao alto custo de investimento. Assim, as novas tecnologias desenvolvidas têm que esperar até a frota ser substituída para que estas sejam devidamente empregadas (PARKER e LATHOUD, 2010).

Neste contexto, o setor aéreo mundial tem realizado a busca por combustíveis alternativos ao Querosene de Aviação (QAV) derivado do petróleo, os quais apresentem baixa emissão de gases de efeito estufa, além de outras substâncias poluentes, abasteçam os motores e aeronaves já em operação e que possam utilizar a infraestrutura de distribuição existente, sem que haja nenhuma modificação (VELÁZQUEZ et al., 2011). Assim, uma das alternativas que vem sendo estudada é o querosene sintético, proveniente dos processos de gaseificação seguido de Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Nesta rota de síntese a matéria-prima (carvão, gás natural ou biomassa) é gaseificada produzindo o gás de síntese, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, que é convertido por meio de um catalisador metálico na SFT, formando hidrocarbonetos de diferentes tamanhos de cadeia. O passo final é o processamento e fracionamento dos produtos para produzir um combustível com propriedades adequadas para ser utilizado na aviação (MOSES e ROETS, 2009).

No caso do Brasil, a Síntese de Fischer-Tropsch tem sido bastante estudada, principalmente, devido às reservas de petróleo do pré-sal, as quais possuem uma enorme quantidade de gás natural associado. Os catalisadores mais estudados utilizam o cobalto como metal ativo, pois, apesar de ser mais caro que o ferro, é o metal mais indicado a ser utilizado na reação quando o gás de síntese é obtido a partir do gás natural (RAMOS et al., 2011) e, também, devido à maior obtenção de hidrocarbonetos de cadeia longa.

Além do metal ativo, outras características do catalisador são importantes para que os produtos formados possam estar na faixa do querosene de aviação (C₈-C₁₆) e, assim, diminua a necessidade de tratamentos posteriores à Síntese de Fischer-Tropsch, o que poderia acarretar uma diminuição significativa de custos do processo (YAN et al.,

2013). Assim, a estrutura do suporte utilizado no catalisador pode ser uma das características chave na obtenção de produtos na faixa do querosene de aviação. Quando a reação catalítica ocorre dentro dos poros de uma zeólita, o tamanho e formato dos canais e cavidades podem ser usados para selecionar o caminho de reação desejado, fazendo uso da “seletividade restrita ao estado de transição” ou, também, por meio da “seletividade ao produto”. No primeiro caso, as ocorrências de reações intermediárias e/ou estados de transição volumosos são limitadas devido ao formato e tamanho do arranjo microporoso, canais e cavidades (STOCKER, 2005). Já a seletividade ao produto de reação refere-se à difusividade das moléculas formadas, a qual está relacionada com o arranjo da estrutura porosa e tamanho dos cristais do catalisador. Se as moléculas formadas forem muito grandes, comparadas à dimensão dos poros, a difusão do produto poderá não ocorrer, ser extremamente lenta ou ser concluída após a ocorrência de reações secundárias, tais como, por exemplo, craqueamento e isomerização, dentre outras (STOCKER, 2005; DEROUANE, 1984). Dessa forma, suportes específicos com características únicas podem direcionar a formação de produtos com um determinado comprimento de cadeia.

Outra característica que parece ser crucial no controle da seletividade dos produtos é a acidez do suporte. Os sítios ácidos das zeólitas podem promover reações de craqueamento, isomerização e aromatização. Esta propriedade pode ajudar a transpor os limites da distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF) e, assim, ajustar o comprimento de cadeia dos produtos da Síntese de Fischer-Tropsch, para uma distribuição desejada (HU et al., 2012).

No entanto, apesar da ampla literatura existente direcionada à produção de combustíveis sintéticos, de maneira geral, em relação ao querosene ainda há muito o que ser estudado, pois a maioria dos trabalhos possui como foco a produção de gasolina e/ou diesel (SARTIPI et al., 2013a; CHENG et al., 2012; MARTÍNEZ et al., 2008; NGAMCHARUSSRIVICHAI et al., 2007), ou simplesmente a formação de produtos na faixa de hidrocarbonetos líquidos C_{5+} (ZOLA et al., 2015; GNANAMANI et al., 2014; KHOBRAGADE et al., 2012; GIRARDON et al., 2007; BEZEMER et al., 2006; YIN et al., 2001).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da estrutura de diferentes zeólitas com e sem presença de mesoporos, além da localização da fase ativa nos catalisadores, frente à Síntese de Fischer-Tropsch, visando à produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

O objetivo geral pode ser subdividido em objetivos específicos, os quais consistiram em:

- Sintetizar suportes zeolíticos com potencial para aumentar a seletividade a hidrocarbonetos na faixa C₈-C₁₆;

- Inserir porosidade adicional aos suportes com razão Si/Al entre 25 e 60 por meio de tratamento de dessilicalização com o intuito de aumentar os caminhos difusionais dos catalisadores;

- Impregnar a fase ativa nos suportes sintetizados na superfície externa e interna da zeólita, separadamente, por meio de impregnação incipiente para avaliar o efeito direto da estrutura zeolítica na seletividade a QAV;

- Caracterizar e avaliar o efeito das diferentes estruturas zeolíticas, da localização da fase ativa e da porosidade adicional visando maximizar a fração C₈-C₁₆ frente à Síntese de Fischer-Tropsch.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

E

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Breve Histórico da Aviação

A história dos combustíveis de aviação é tão antiga quanto o voo motorizado. Consta que Santos Dumont, contrariando a opinião predominante de que seria muito arriscado utilizar motores a combustão próximos a balões de hidrogênio, empregou com sucesso pequenos motores a gasolina em seus primeiros dirigíveis e, posteriormente, em seus aeroplanos. De fato, os idealizadores das primeiras aeronaves não tinham muitas opções de propulsores e os motores a pistão, desenvolvendo o ciclo Otto, consumindo gasolina ou produtos similares, eram praticamente a única alternativa (CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Dessa forma, durante praticamente toda a primeira metade do século passado, os propulsores aeronáuticos foram basicamente motores a pistão radiais e em linha, sempre a gasolina (CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010). No entanto, a gasolina possui alta volatilidade, podendo causar mau funcionamento da aeronave a altas altitudes. Além disso, os componentes da gasolina de aviação têm baixa lubrificidade, reduzindo a vida útil das bombas dosadoras (MAURICE et al., 2001). Nesse período, particularmente com a evolução dos aviões imposta pelas guerras, foi necessária a formulação de gasolinas com características específicas, para utilização nos motores aeronáuticos. Assim, foram sendo adotadas especificações progressivamente sofisticadas, considerando as exigências crescentes do mercado aeronáutico e impondo em muitos

casos o uso de aditivos (CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Como um marco importante na história do transporte aéreo, após a Segunda Guerra Mundial, a partir de esforços simultâneos na Inglaterra e Alemanha, a turbina a gás foi aperfeiçoada, a ponto de ser adotada em aplicações aeronáuticas, utilizando um combustível novo, o querosene de aviação, o qual apresentava como vantagens destacadas uma excelente relação massa/potência e elevado empuxo. Em suas várias versões (jato puro, turbofan, propfan), as turbinas a gás são atualmente os propulsores mais adotados em aeronaves, inclusive nos helicópteros modernos, restringindo-se o uso da gasolina de aviação aos aviões leves e helicópteros antigos, com motores a pistão (CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Além de ofertar ao mercado grandes quantidades de um corte menos volátil, com maior densidade de energia por volume, maiores quantidades de hidrogênio presentes nas parafinas e iso-parafinas de cadeias intermediárias e, também, nas cicloparafinas, o querosene contribuiu para a redução de fuligem, por meio de uma queima mais limpa e aumento da vida útil da câmara de combustão dos motores, quando comparado à gasolina. Cabe ainda ressaltar que o querosene apresenta um menor ponto de congelamento e maior estabilidade térmica, propriedades essas que são essenciais aos combustíveis de aviação, uma vez que são utilizados em elevadas altitudes (GONÇALVES et al., 2011).

II.2. Características do Querosene de Aviação (QAV)

O querosene de aviação (QAV) é um combustível multicomponente, com distribuição de número de carbonos na faixa de C_8 - C_{16} , composto por 70 a 85% de parafinas, com cadeia linear normal, isoparafinas ramificadas e cicloparafinas ou naftênicos, dentre outros (BLAKEY et al., 2011; COORDINATING RESEARCH COUNCIL, 2004). A quantidade de cada componente pode variar de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada e das condições de refinamento do processo. Maiores frações H/C para normais e isoparafinas fornecem uma maior quantidade de energia por unidade de massa, além de uma queima limpa. As cicloparafinas reduzem a fração H/C e diminuem a quantidade de calor por unidade de massa. Esta característica ajuda a reduzir o ponto de congelamento, um parâmetro extremamente importante, devido às elevadas altitudes alcançadas pelos aviões (BLAKEY et al., 2011).

Ainda em relação à composição do querosene, os compostos aromáticos estão presentes em quantidades menores que 25% e são hidrocarbonetos cíclicos insaturados. Por apresentarem deficiência de hidrogênio, estes compostos possuem grandes quantidades de calor por unidade de volume, no entanto, baixas quantidades de calor por unidade de massa se comparado às parafinas com o mesmo número de carbonos. O querosene utilizado na aviação contém, também, traços de enxofre, nitrogênio e oxigênio, os quais são provenientes do petróleo bruto e são conhecidos como heteroátomos. Estes compostos são encontrados em baixíssimas quantidades (partes por milhão) e impactam diretamente em propriedades antioxidantes e de lubrificidade do combustível (BLAKEY et al., 2011).

As especificações do QAV também têm sido alteradas com o passar dos anos de acordo com a necessidade (MAURICE et al., 2001) e, atualmente, a grande maioria segue as normas “DEFENCE STANDARD 91-91” e “American Society for Testing Materials (ASTM) D 1655”. No Brasil, as especificações são bastante similares às especificações adotadas em outros países, na medida em que existe um tráfego aéreo internacional intenso e as aeronaves de diferentes países são abastecidas regularmente nos aeroportos brasileiros, sem restrições. Nesse sentido, é importante observar que a adoção de um combustível aeronáutico eventual, com uma especificação diferente no Brasil, mesmo que seja em termos de teores e tipo de aditivos, causaria preocupação e cautela por parte dos usuários. Desse modo, é necessário que o combustível alternativo seja exaustivamente comprovado nas aeronaves, não apenas em termos de desempenho adequado, como também sua efetiva compatibilidade em misturas com o combustível em uso, já que alguma mistura deverá ocorrer sempre nos tanques das aeronaves que vierem de outros países e que sejam reabastecidas em aeroportos nacionais (CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

II.3. Propriedades Físico-Químicas do Querosene de Aviação (QAV)

Atualmente são utilizados os combustíveis JP-5 e JP-8 na área militar e os Jet-A e Jet-A1 na aviação comercial (COORDINATING RESEARCH COUNCIL, 2004), sendo que o Jet-A é utilizado no EUA e o Jet-A1 no resto do mundo. A única diferença entre estes é o ponto de congelamento, o qual é de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o Jet-A e $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o Jet-A1 (ASTM D 7566).

As principais propriedades desejáveis ao querosene de aviação, particularmente para os combustíveis de aviação comercial, envolvem os seguintes aspectos:

- Volatilidade adequada: para ser queimado corretamente, o combustível deve estar na forma de vapor, impondo que ele seja facilmente vaporizado. Em outras palavras, o combustível tem que ser volátil, contudo, a volatilidade excessiva reduz a segurança no manuseio e pode induzir a formação de vapor nos dutos entre o tanque e o propulsor. Para assegurar a volatilidade correta, os combustíveis aeronáuticos convencionais, derivados de petróleo, são compostos de misturas de hidrocarbonetos com diferentes temperaturas de ebulição e apresentam uma curva de destilação característica, geralmente, iniciando sua vaporização em 30 °C e terminando ao redor a 170 °C (CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010);
- Alto valor de calor específico e densidade: é importante que o poder calorífico e a densidade sejam elevados, pois isto representa uma maior quantidade de energia por unidade de volume (ASTM D 7566);
- Viscosidade adequada: a viscosidade do combustível está diretamente relacionada com a eficiência de bombeamento, numa ampla faixa de temperatura. A viscosidade também está relacionada com a habilidade do combustível em lubrificar a bomba (ASTM D 7566);
- Alta lubricidade: as características físicas e químicas dos querosenes de aviação justificam o baixo poder de lubrificação do combustível. Tratamentos que eliminam traços de enxofre tendem a diminuir ainda mais a lubricidade do querosene, no entanto, aditivos podem ser utilizados para aumentar o poder de lubricidade (ASTM D 7566);
- Baixo ponto de congelamento: para evitar a formação de cristais nos tubos de alimentação e filtros de combustível, devido as temperaturas de dezenas de graus abaixo de zero, às quais as aeronaves são expostas quando operam em elevadas altitudes (ASTM D 7566);
- Estabilidade térmica: estabilidade à oxidação e à polimerização sob elevadas temperaturas. As medidas de estabilidade térmica estão relacionadas com a quantidade de depósitos formados no sistema sob aquecimento do combustível, o qual deve ser estável a temperaturas elevadas, em torno de 163 °C (ASTM D 7566);

- **Baixa corrosividade:** muitos componentes presentes no combustível podem contribuir com a corrosão da turbina e do sistema de armazenamento e bombeamento, como, por exemplo, compostos de enxofre e compostos que proporcionem acidez ao fluido. Daí a necessidade de se controlar a quantidade destes compostos no combustível (ASTM D 7566);

De fato, o querosene de aviação precisa atender a uma série de requisitos para poder ser utilizado no setor aéreo, com o objetivo de garantir a segurança dos usuários e uma maior eficiência do combustível.

II.4. Processo convencional para obtenção de querosene de aviação

O refino do petróleo ocorre por um processo de destilação fracionada, no qual o óleo cru é aquecido e seus diferentes componentes entram em ebulição a temperaturas variadas, sendo posteriormente condensados. Sendo assim, componentes específicos são recuperados em diferentes faixas de temperatura. Na Figura II.1 é apresentada a rota convencional simplificada para a produção de querosene de aviação a partir do petróleo, por meio de destilação fracionada.

A fração retirada a temperaturas da coluna menores corresponde à nafta, a qual é utilizada principalmente nos motores a gasolina. A segunda fração, a qual corresponde a cerca de 33% do óleo processado, contém os componentes brutos para a produção de combustível de aviação. Esta fração é posteriormente processada por meio de hidrotratamento, para obtenção de querosene e solventes especiais. As frações de querosene são obtidas na faixa de temperatura entre 205 °C e 260 °C na coluna de destilação (LIU et al., 2013). Frações posteriores correspondem a componentes na faixa do diesel e resíduos, sendo que estes últimos podem ser destilados a vácuo, rendendo componentes de maior valor agregado (KORONEOS et al., 2005).

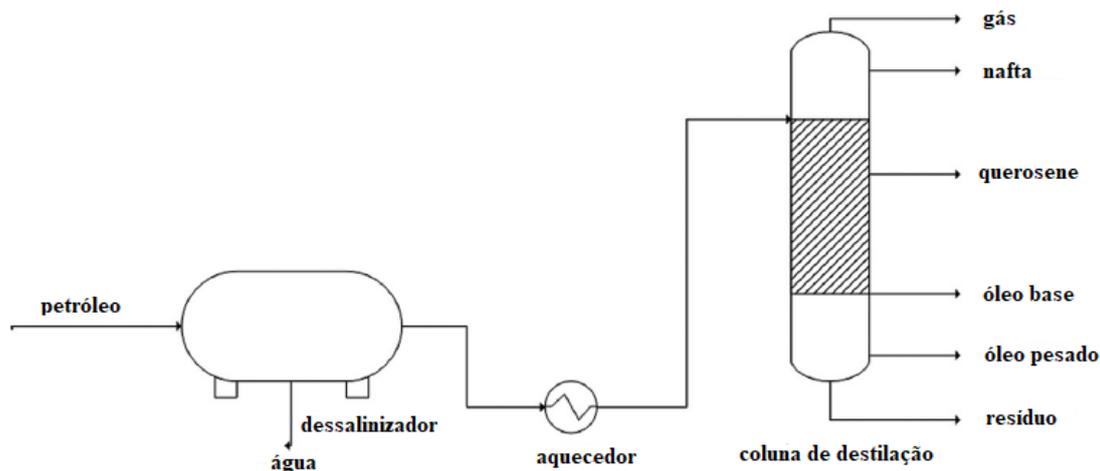


Figura II.1: Rota convencional simplificada para a produção de querosene de aviação a partir do petróleo.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).

O processamento de petróleo por meio de destilação fracionada ainda é a tecnologia dominante na produção de querosene de aviação. Estima-se que o setor de transporte aéreo seja responsável por cerca de 6,3% do consumo mundial de combustível obtido por meio de fontes fósseis (LIU et al., 2013). No entanto, as grandes flutuações no preço do petróleo e a preocupação com os compostos poluentes emitidos apresentam um forte incentivo para o setor aéreo investir em fontes alternativas de combustível.

II.5. Processos alternativos para obtenção de querosene de aviação

A indústria de combustíveis aposta nos combustíveis que são quimicamente indistinguíveis do combustível tradicional e podem ser misturados a este, de modo a prover desempenho e segurança similares, sem mudança nos sistemas da aeronave e dos motores ou na infraestrutura de distribuição e armazenamento. Os processos alternativos mais evidentes, atualmente, para obtenção de querosene de aviação são descritos a seguir.

II.5.1. Combustível de Aviação Semi-sintético

Atualmente, o querosene de aviação semi-sintético (*Semisynthetic Jet Fuel - SSJF*) obtido pelos processos Fischer-Tropsch e hidrocessamento, misturado com o JET-A1, já está aprovado pela norma ASTM D7655, em proporção limitada a 50%. Um dos motivos que o combustível SSJF não pode ser utilizado irrestritamente na aviação

civil, principalmente, aqueles obtidos a partir do gás natural, é o fato desses produtos não apresentarem hidrocarbonetos aromáticos, não atendendo, assim, às especificações impostas pelo padrão vigente (mínimo de 8% de aromáticos) (DEFENCE STANDARD 91-91).

A ausência de aromáticos no combustível ocasiona pontos de congelamento e baixas densidades. Como já dito anteriormente, o ponto de congelamento de um combustível é um fator importante para determinar se o mesmo é adequado para a aviação, para o qual são esperadas condições de temperatura muito baixas a altas altitudes. Desta maneira, é essencial que o combustível não congele ou cause restrições no escoamento durante sua operação no motor do avião, pois as consequências poderiam ser desastrosas (VILJOEN et al., 2010). Além disso, a deficiência de aromáticos no querosene de aviação também pode causar encolhimento de elastômeros presentes no sistema de armazenamento e distribuição, o que pode levar a perdas do combustível (CHEVRON, 2006).

Uma das vantagens da utilização do querosene semi-sintético é a queima mais limpa, já que há ausência ou menor emissão de compostos de enxofre, dependendo da fonte de carbono que é utilizada na produção do gás de síntese (CHEVRON, 2006), levando a um aumento da vida útil do combustor e da turbina. Além disso, a emissão de compostos particulados é menor em relação ao combustível tradicional (LIU et al., 2013). Logo, a mistura do combustível sintético com o tradicional permite agregar as vantagens do combustível sintético, ao mesmo tempo que se adequa às normas pré-estabelecidas.

II.5.2. Combustível de Aviação Totalmente Sintético

A SASOL foi a primeira e única empresa a produzir o Querosene de Aviação Totalmente Sintético (*Fully Synthetic Jet Fuel* - FSJF), para uso irrestrito na aviação civil, a partir de 2008, comprovando que o combustível produzido se comportava como o convencional em todos os aspectos de armazenamento, manuseio e desempenho de vôo (MOSES e ROETS, 2009).

Sabe-se que o carvão produz combustíveis ricos em compostos naftênicos (MAURICE et al., 2001). Devido à histórica necessidade da Sasol em produzir diesel e gasolina a partir das reservas de carvão localizadas na África do Sul, os catalisadores e condições de operação do processo possuem um foco diferente em relação a outras plantas

em operação ou em fase de desenvolvimento (MOSES e ROETS, 2009). Isto provavelmente contribuiu para o desenvolvimento do processo.

O processo consiste numa mistura de cinco correntes destiladas, das quais frações de querosene podem ser obtidas. Essas correntes são provenientes do processo Fischer-Tropsch ou de produtos gerados na gaseificação do carvão. Assim, na mistura, a corrente em maior quantidade é aquela proveniente do processo Fischer-Tropsch. As outras quatro correntes são provenientes de frações pesadas de nafta, geralmente usadas na produção de gasolina, ou frações leves de corrente destilada, geralmente usadas na produção de diesel. Um esquema da produção de querosene de aviação totalmente sintético é mostrado na Figura II.2 (MOSES e ROETS, 2009).

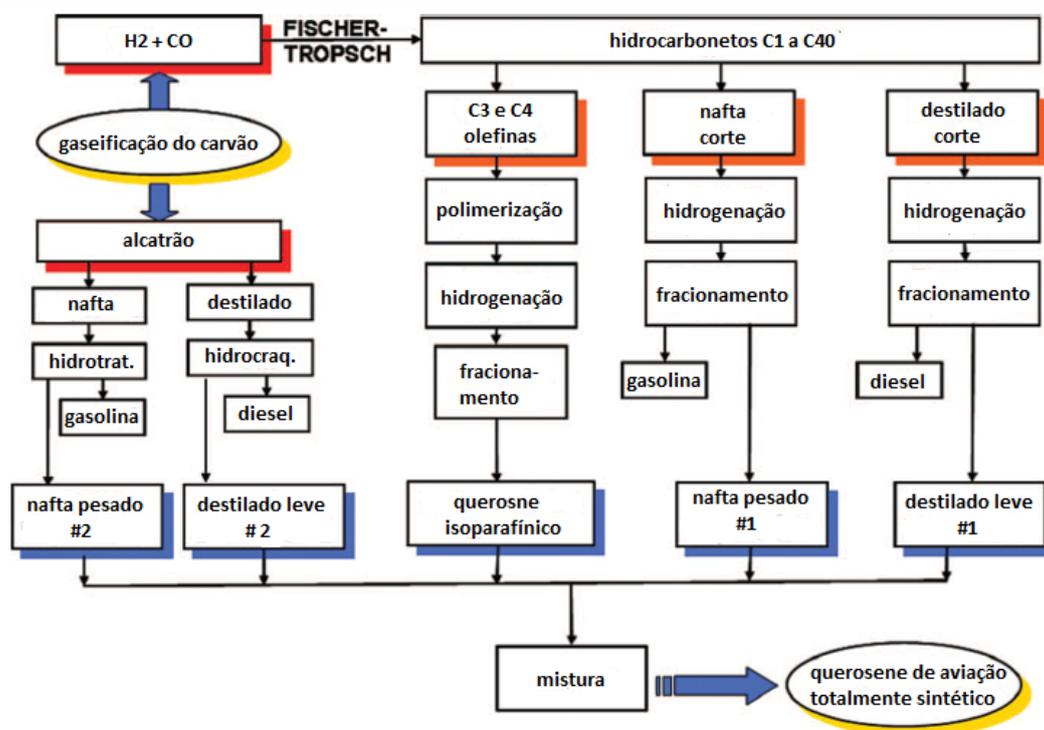


Figura II.2: Esquema de produção do querosene de aviação totalmente sintético (FSJF) produzido pela Sasol.

Fonte: Adaptado de Moses e Roets (2009).

II.5.3. Óleos Vegetais Hidroprocessados

Óleos vegetais e gorduras animais podem sofrer hidrotreatamento para produzir alcanos de cadeia linear e alto número de cetano, na faixa C₈-C₁₆ (*Hydroprocessed Renewable Jet Fuel – HRJF*), os quais podem ser utilizados no transporte aéreo

(VELÁZQUEZ et al., 2011). Dois processos de hidrotratamento em evidência são os utilizados pela Syntroleum e pela UOP. O processo utilizado pela Syntroleum baseia-se em três etapas e utiliza materiais renováveis, como os triacilglicerídeos de óleos vegetais e de gorduras animais. Na primeira etapa, a matéria-prima é pré-tratada para remover água e substâncias que possam contaminar o catalisador. Na segunda etapa, cadeias de ácidos graxos são convertidos em n-parafinas via reações de desoxigenação e oxigenação. Na última etapa do processo, as parafinas lineares de cadeia longa são hidrocraqueadas a parafinas curtas ramificadas. Os produtos formados se encontram principalmente na faixa da nafta e do querosene e são misturados com os combustíveis de aviação tradicionais (LIU et al., 2013). O fluxograma do processo de obtenção de querosene de aviação utilizado pela Syntroleum é apresentado na Figura II.3.

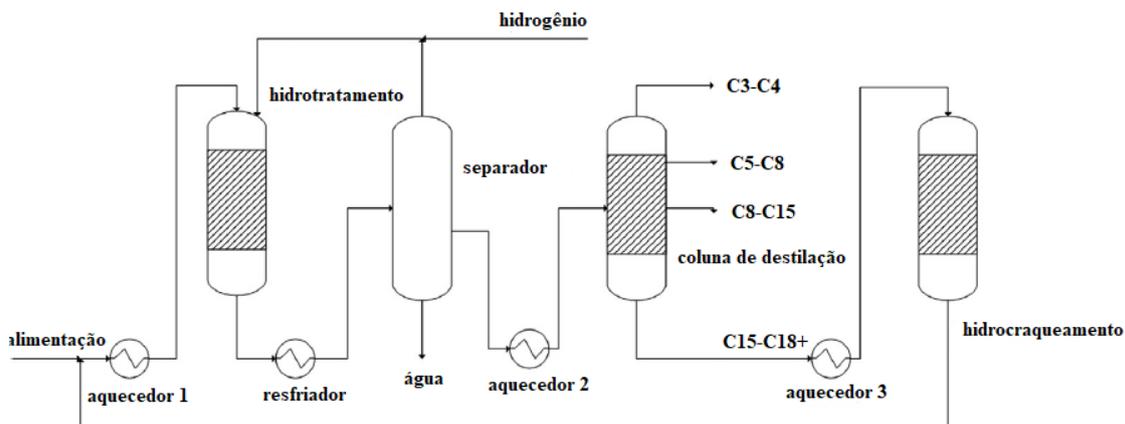


Figura II.3: Processo de obtenção de combustível de aviação utilizado pela Syntroleum.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).

O processo utilizado pela UOP é semelhante ao da Syntroleum, no entanto, não utiliza resíduos alimentícios como matéria-prima. O fluxograma do processo é apresentado na Figura II.4. São utilizados para a produção dos combustíveis óleos de primeira geração, como óleo de palma e soja, e, também, óleos de segunda geração, como óleo de camelina, jatropha e microalgas. O processo se baseia numa etapa de desoxigenação e hidrocraqueamento. Ambas são baseadas na tecnologia de hidroprocessamento comumente utilizada nas refinarias para produção de combustível.

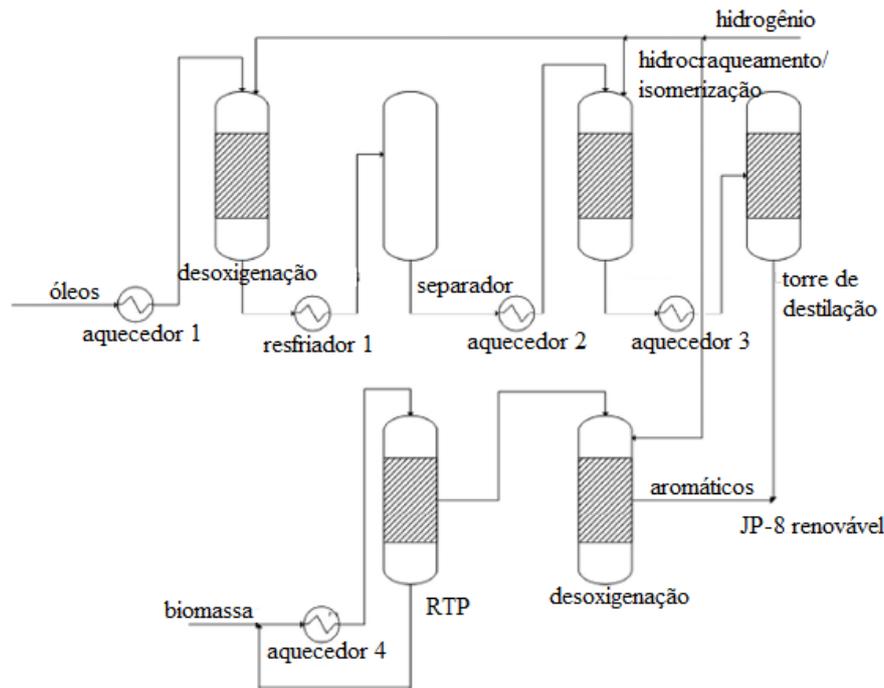


Figura II.4: Processo de obtenção de combustível de aviação utilizado pela Syntroleum.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).

Na primeira etapa, hidrogênio é adicionado para que ocorra remoção de oxigênio do óleo. A desoxigenação é altamente exotérmica e logo após este processo, o produto entra na seção na qual ocorre o craqueamento. Na segunda seção, os hidrocarbonetos são seletivamente craqueados e parcialmente isomerizados, para formar um produto parafínico na faixa do querosene de aviação. O produto formado geralmente é utilizado como componente de mistura em combustíveis derivados do petróleo, como o JP-8. Tanto o processo de obtenção de combustível da Syntroleum quanto o da UOP têm sido utilizados, principalmente, para produzir querosene de aviação para fins militares (LIU et al., 2013).

Para se adequar as especificações dos combustíveis usados no setor aéreo, é necessário que o produto contenha uma quantidade específica de compostos aromáticos. A UOP obtém compostos aromáticos a partir da pirólise do óleo por um método chamado Processamento Térmico Rápido (*Rapid Thermal Processing – RTP*). O produto obtido a partir desse processo fornece as características necessárias ao combustível a ser utilizado na aviação, como, por exemplo, ponto de congelamento e densidade. O RTP é um processo no qual a biomassa é rapidamente aquecida na presença de oxigênio, vaporizada e rapidamente resfriada gerando o referido óleo como produto. Posteriormente, o óleo formado passa por um processo de desoxigenação a temperaturas moderadas, com

elevada pressão de hidrogênio, na presença de um catalisador heterogêneo, tal como CoMo e NiMo. Durante a desoxigenação o oxigênio do óleo reage com o hidrogênio formando água e aumentando o rendimento a hidrocarbonetos saturados (LIU et al., 2013).

A distribuição típica de número de carbonos e n/iso-parafinas do combustível obtido pelo processo UOP é apresentado na Figura II.5. É possível observar que o produto resultante é bastante similar à distribuição desejada para o querosene de aviação.

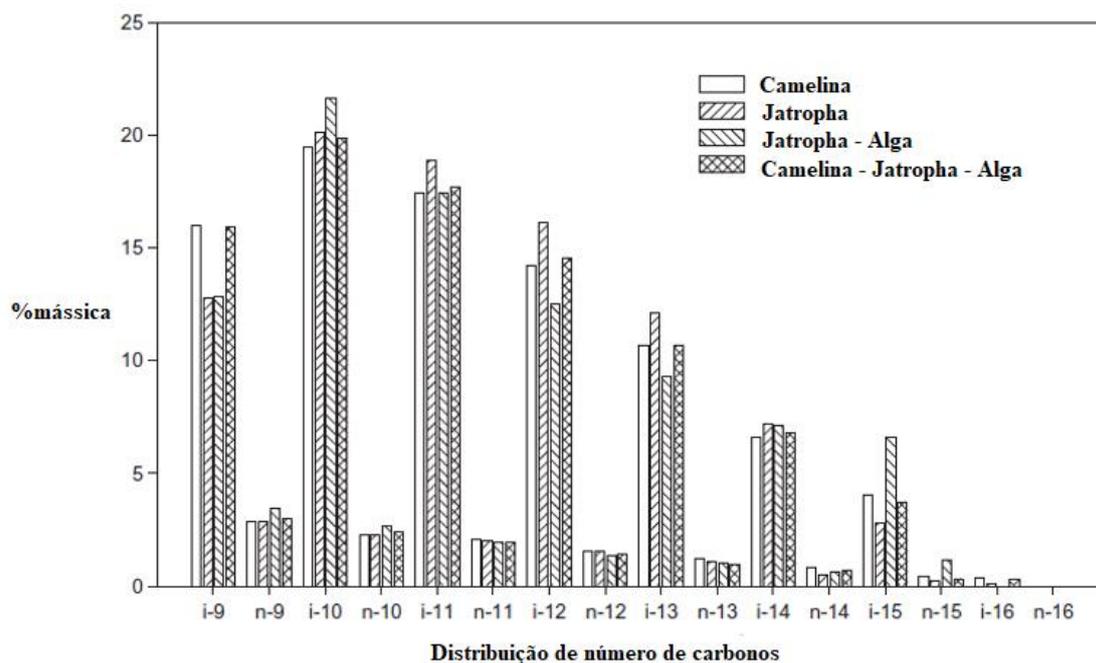


Figura II.5: Distribuição de número de carbonos apresentando n/iso-parafinas do combustível produzido pelo processo UOP.

Fonte: Adaptado de Rahmes et al. (2009).

II.5.4. Biodiesel

Também chamado de ésteres metílicos de ácidos graxos, o biodiesel é um combustível renovável obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais. O biodiesel também é considerado como um combustível de aviação alternativo pelo fato de poder ser utilizado em quantidades complementares nas frações de querosene de aviação (GUPTA et al., 2010). Um fluxograma do processo de transesterificação é mostrado na Figura II.6.

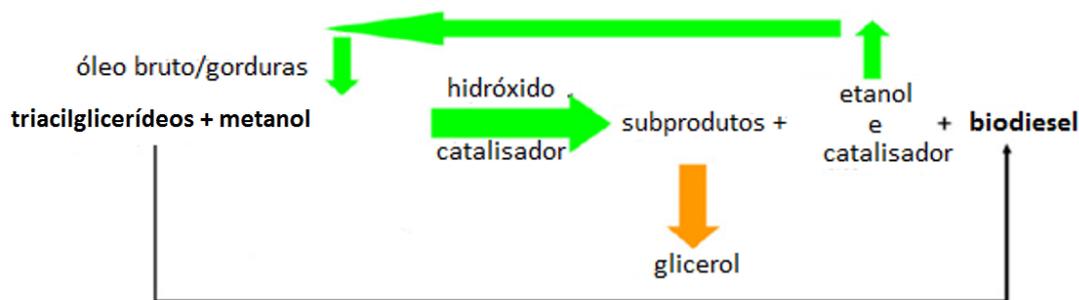


Figura II.6: Fluxograma do processo de transesterificação para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Fonte: Adaptado de Blakey et al. (2011).

A composição do biodiesel irá depender do tipo de óleo ou gordura utilizada e da forma como a reação de transesterificação é conduzida, usando metanol ou etanol, produzindo ésteres metílicos de ácidos graxos ou ésteres etílicos de ácidos graxos, respectivamente (BLAKEY et al., 2011). A composição afeta diretamente as propriedades do combustível.

No entanto, algumas propriedades típicas do biodiesel limitam sua aplicação comercial como combustível no setor aéreo. A biodegradabilidade do biodiesel, por exemplo, pode ocasionar o crescimento de microorganismos durante seu armazenamento. Além disso, o combustível tem carácter levemente polar, o que pode levar à formação de emulsões e impedimento da remoção de moléculas de água (CHEVRON, 2006).

Outra característica negativa do biodiesel é o seu elevado ponto de congelamento (0 °C) em relação ao máximo permitido para o querosene de aviação (-40 °C) (CHEVRON, 2006). Por esses motivos e, também, devido as diferenças de viscosidade e calor de combustão, as misturas preparadas do biodiesel com o querosene de aviação são limitadas a valores de 20% em volume de ésteres, com o objetivo de manter as propriedades essenciais do combustível, que garantem o funcionamento eficiente e seguro das aeronaves (GUPTA et al., 2010).

II.6. Obtenção de combustíveis líquidos pelo processo Fischer-Tropsch

Dentre os combustíveis alternativos mencionados anteriormente, o querosene semi-sintético (SSJF) obtido pelo processo Fischer-Tropsch apresenta grandes perspectivas no Brasil, devido principalmente às grandes reservas de gás natural

existentes no país. Haja vista que o gás de síntese, o qual é convertido em hidrocarbonetos no referido processo, pode ser obtido a partir desta matéria-prima.

Segundo o Anuário Estatístico da ANP (2017), as reservas totais de gás natural brasileiro totalizam aproximadamente 636.10^6 m^3 . Destes, 88,1% se encontravam, ao fim de 2016, em reservatórios marítimos (*offshore*), liderados pelo Rio de Janeiro (70,9% das reservas marítimas), Espírito Santo (15,0%), São Paulo (10,5%) e Bahia (2,1%), enquanto todos os demais estados da Federação possuem os 1,7% restantes. Percebe-se, então, o grande mercado que a tecnologia “Gas to Liquid” (GTL) *offshore* tem no país, especialmente na região Sudeste.

Além disso, o Brasil tem uma grande perspectiva de produção de petróleo e gás do pré-sal, camada que se estende desde o litoral de Santa Catarina até o Espírito Santo, numa faixa de 800 km ao longo da margem continental, com cerca de 200 km de largura. Distribuídas na bacia de Santos e Campos, essas rochas estão abaixo de uma camada de sal que pode chegar a 2.000 m de espessura, sob lâmina d’água de até 3.000 m (RAMOS et al., 2011). Isto evidencia mais ainda o potencial que o país possui na conversão de gás em combustíveis líquidos.

II.6.1. A Produção de Gás de Síntese

O gás de síntese, o qual corresponde a uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, pode ser obtido a partir de três fontes de carbono: o gás natural, carvão e biomassa; desta forma, os combustíveis líquidos obtidos por meio da Síntese de Fischer-Tropsch a partir dessas rotas são o *Gas to Liquid (GTL)*, *Coal to Liquid (CTL)* e *Biomass to Liquid (BTL)*, respectivamente.

As plantas de geração de gás de síntese correspondem a cerca de 50% dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, mas estes custos podem chegar até a 60%, o que explica o grande esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (ALMEIDA et al., 2002).

Na Tabela II.1 são mostradas as principais reações das quais se obtém o gás de síntese.

Tabela II.1: Reações de formação do gás de síntese.

Reação	ΔH_{298}° (kJ mol ⁻¹)
<i>Reforma com vapor d'água</i>	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41
<i>Oxidação parcial catalítica</i>	
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38
<i>Reforma autotérmica</i>	
$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-520
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41
<i>Reforma a seco</i>	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	247

Fonte: Adaptado de Rostrup-Nielsen et al. (2002).

A reforma com vapor d'água é o processo mais utilizado industrialmente para a produção de gás de síntese. Nesse processo, o metano reage com vapor d'água na presença de um catalisador, produzindo uma mistura gasosa contendo monóxido de carbono, hidrogênio, pequenas quantidades de dióxido de carbono e água. Pela Tabela II.1, pode-se observar que esta reação é altamente endotérmica, sendo necessário utilizar altas temperaturas (850-940 °C) e pressões de aproximadamente 3MPa para se alcançar elevadas conversões (WOOD et al., 2012). Dessa forma, cerca de 30-40% do gás natural é utilizado como combustível para geração de energia, provocando grandes emissões de CO₂ (RAMOS et al., 2011). Embora este método tenha sido continuamente melhorado com o aperfeiçoamento dos catalisadores, das condições de operação e de transferência de calor, a reforma com vapor d'água ainda apresenta uma grande desvantagem por necessitar de grandes quantidades de energia (ZHUA et al., 2001).

A reação de oxidação parcial catalítica é exotérmica, o que significa uma economia de energia, ao mesmo tempo que o oxigênio reduz os depósitos de carbono a altas temperaturas, aumentando o tempo de vida útil do catalisador. Porém, é um processo que apresenta a desvantagem de necessitar da utilização de O₂ puro. Isto eleva os custos da planta, pois requer uma unidade de separação criogênica do ar. A utilização direta de ar acarretaria equipamentos de maior volume, devido à presença de N₂ (PEÑA et al., 1996). Nesse processo, outra desvantagem é a necessidade de temperaturas bastante elevadas para a ocorrência da reação não-catalítica na câmara de combustão (1200-1500 °C), sendo interessante a reutilização de calor no processo. Além disso, devido à elevada temperatura e natureza da reação não-catalítica, pode haver decomposição significativa

do metano em cinzas, o qual pode ser removido por lavagem com água seguido por extração com nafta a partir do lodo formado (WOOD et al., 2012).

A reforma auto-térmica é uma combinação das reações de reforma a vapor e oxidação parcial. Neste caso, uma mistura de gás natural, oxigênio e água passa por um combustor ocorrendo uma oxidação parcial. Em seguida, o produto desta primeira reação passa por um catalisador, no qual ocorre a reação de reforma. Este processo tem como principal característica uma demanda de energia baixa, devido às contribuições opostas da reação de oxidação do metano, que é exotérmica, e da reforma a vapor, que é endotérmica. A combinação destas reações pode melhorar o controle da temperatura do reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando, assim, a desativação do catalisador por sinterização ou por depósitos de carbono (SOUZA et al., 2006; WILHELM et al., 2001). Além disso, a razão H_2/CO no gás de síntese produzido pode ser facilmente ajustada por meio da razão $CH_4/O_2/H_2O$ na alimentação, fazendo com que haja um direcionamento para a síntese do produto desejado.

Por fim, a reforma a seco, a qual permite a conversão de metano e dióxido de carbono a gás de síntese, é uma reação altamente endotérmica. É especialmente conveniente para gases provenientes de fontes que apresentem quantidades similares dos gases de reação, como, por exemplo, biogás de aterros (KHALAF et al., 2011). Sendo assim, o processo de obtenção do gás de síntese é escolhido de acordo com as características da fonte de carbono a ser utilizada como matéria-prima.

II.6.1.1. O processo GTL

O gás natural é um dos combustíveis fósseis mais limpos e mais abundantes do mundo, no entanto, seu transporte é quatro vezes mais caro do que o do petróleo. Sendo assim, a liquefação é uma forma de tornar o transporte mais barato, além de poder agregar maior valor ao produto. Portanto, um ótimo aproveitamento das mega-reservas de gás natural do pré-sal é a liquefação, tanto para abastecimento do mercado brasileiro quanto para a exportação do produto, em caso de sobra. Por este motivo, a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) tem despertado bastante atenção, já que é a etapa intermediária do processo GTL, no qual gás natural é transformado em hidrocarbonetos líquidos, que possuem um maior valor agregado que o gás natural liquefeito.

Os produtos obtidos pelo processo GTL apresentam grandes vantagens ambientais, como, por exemplo, baixo teor de compostos nitrogenados, aromáticos e

enxofre. Além disso, a emissão de material particulado pela combustão é extremamente baixa (LIU et al., 2013).

A tecnologia GTL envolve três etapas básicas: produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) a partir de uma fonte de carbono, em reações denominadas por reformas, como discutido anteriormente; transformação do gás de síntese em hidrocarbonetos a partir do processo Fischer-Tropsch, com o objetivo de formar hidrocarbonetos de maior massa molar, por meio de reações exotérmicas; e a etapa de *upgrading*, na qual são obtidos os produtos finais, podendo se valer dos processos tradicionais de refino, tais como hidrotratamento, isomerização etc. Nessa etapa, o objetivo se concentra em decompor hidrocarbonetos de altas massas molares em moléculas menores, na faixa desejada da nafta, óleo diesel e parafinas, dentre outras. Um fluxograma exemplificando o processo GTL é mostrado na Figura II.7.

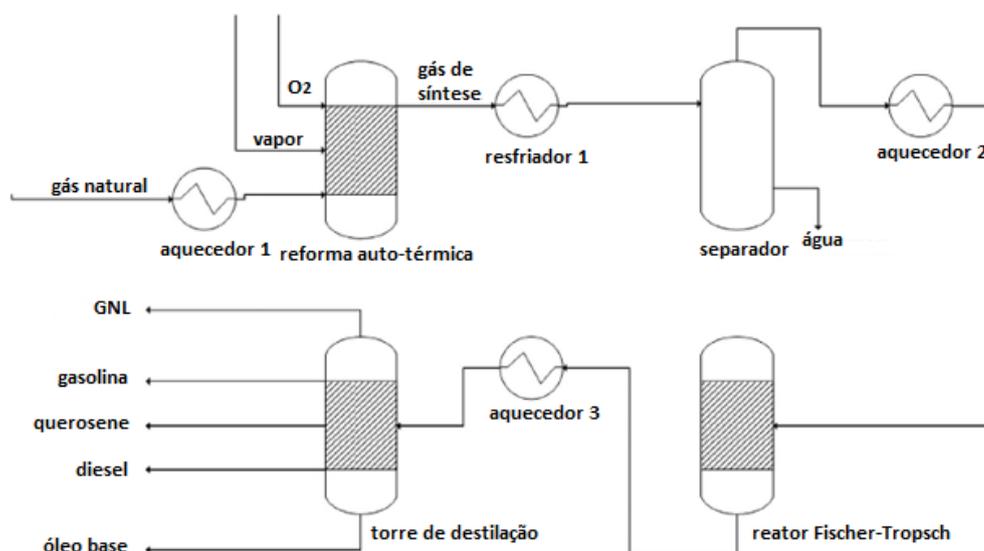


Figura II.7: Fluxograma exemplificando um processo GTL.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).

Estima-se que a produção global de combustível a partir do processo GTL em 2017 será entre 200.000 e 300.000 barris por dia, dos quais um quarto, 50.000 a 75.000 barris por dia, poderiam ser destinados a produção de combustível de aviação (LIU et al., 2013).

II.6.1.2. O Processo CTL

A SFT utilizando carvão como matéria-prima do gás de síntese é dominado pela Sasol, da África do Sul, com uma capacidade de produção de aproximadamente 150.000 barris por dia (LUQUE et al., 2012). A principal vantagem em se utilizar combustível de aviação derivado do carvão é o alto grau de estabilidade térmica deste combustível, a temperaturas acima de 400 °C, além de baixo grau de decomposição e depósitos de sólidos, se comparado ao obtido por processo convencional (LAMPRECHT, 2007). Isto ocorre devido ao fato do combustível de aviação derivado do carvão ser rico em cicloalcanos e compostos aromáticos (MAURICE et al., 2001).

A tecnologia CTL é baseada na liquefação do carvão, a qual pode ser obtida por liquefação direta do carvão (LDC) ou liquefação indireta do carvão (LIC) (HOOK e ALEKLETT, 2010). Na liquefação indireta do carvão, ocorre uma quebra completa do mesmo por gaseificação, para formar o gás de síntese comprimido. Em seguida, o gás sintético é então tratado para a remoção de impurezas e componentes indesejados, como mercúrio e enxofre, os quais podem desencadear reações indesejadas. Posteriormente, o gás de síntese é utilizado na SFT. Com uma tecnologia bem desenvolvida e anos de experiência operacional, a Sasol tem atualmente a única planta de LIC, em escala comercial, e já produziu mais de 1,5 bilhão de barris de óleo sintético (LIU et al., 2013). Na liquefação direta (LDC), o carvão é transformado numa mistura contendo óleo e hidrogênio, em ambiente pressurizado. Este processo converte o carvão em óleo sintético cru.

Um fluxograma do processo CTL por meio de liquefação indireta do carvão é mostrado na Figura II.8.

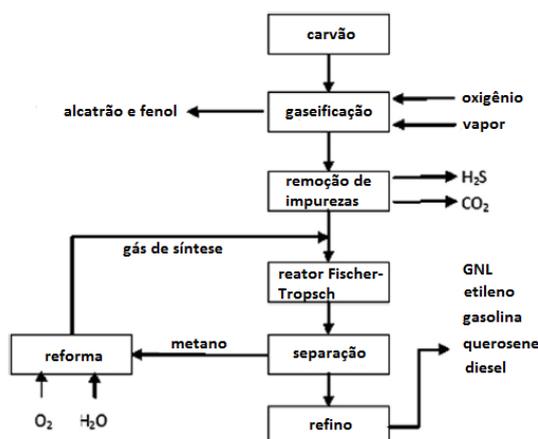


Figura II.8: Processo CTL a partir da liquefação indireta do carvão.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).

Uma das desvantagens da utilização do carvão é a grande quantidade de gases de efeito estufa que o processo emite, o qual pode chegar a 123% a mais que aquele emitido a partir do processo de destilação fracionada do petróleo (CREMONEZ et al., 2015). Neste caso, o ideal é a inserção de uma etapa de captura de CO₂ na planta para evitar as emissões indesejáveis. No entanto, este procedimento pode encarecer significativamente o processo (YANG et al., 2014).

II.6.1.3. O Processo BTL

O apelo ambiental e geo-político contemporâneo incentivam a utilização de matérias-primas alternativas, como, por exemplo, a biomassa, a qual é amplamente dispersa em todo o mundo, ao contrário das fontes de energia fósseis, cuja produção é localizada. Além disso, os combustíveis renováveis obtidos pelo processo BTL possuem vantagens ambientais em relação aos combustíveis obtidos pelos processos GTL e CTL, devido ao fato da biomassa reabsorver parte do dióxido de carbono que é emitido durante a combustão do combustível (SWAIN et al., 2011).

Para ser considerada verdadeiramente sustentável, a biomassa deve ser derivada de fontes que não concorram com a utilização das terras agrícolas destinadas à produção de alimentos, ou comprometam o ambiente (DENIELSEN et al., 2009). Assim, a biomassa a ser empregada no processo BTL pode incluir madeira, resíduos florestais e agrícolas e perdas de processos industriais, dentre outros (HU et al., 2012). A lenha é a mais promissora dentre as várias matérias-primas, uma vez que esta fonte tem um teor de carbono relativamente maior e teores de umidade e cinzas menores do que as outras matérias-primas citadas (STOCKER, 2008).

No processo BTL, primeiramente, a biomassa é gaseificada com ar, oxigênio e/ou vapor, dando origem a mistura de gases contendo principalmente H₂, CO, CO₂ e CH₄. Em seguida, um processo de limpeza é aplicado ao biogás de síntese bruto com o objetivo de remover contaminantes, como pequenas partículas de carvão, cinzas e alcatrão. A remoção pode ser realizada por meio de processos como reforma do metano, reação de *shift* e remoção de CO₂. Após o processo de limpeza o biogás de síntese é conduzido a um reator catalítico para que ocorra a SFT, formando, então, os combustíveis renováveis (SWAIN et al., 2011).

Apesar das vantagens, a tecnologia BTL ainda está em fase de desenvolvimento. Vários estudos estão sendo realizados para a implantação (ou implementação) de plantas

BTL principalmente em países desenvolvidos, como a Alemanha e Estados Unidos (LUQUE et al., 2012).

II.6.2. A Síntese de Fischer-Tropsch

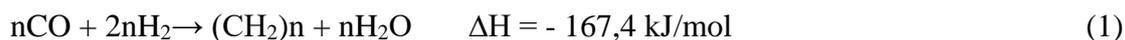
Como já citado anteriormente, o processo Fischer-Tropsch possui três etapas principais. A primeira etapa corresponde à produção do gás de síntese, seguida da remoção de compostos indesejados e dióxido de carbono do meio com a finalidade de se obter uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono com maior pureza. A segunda etapa corresponde à Síntese de Fischer-Tropsch propriamente dita, na qual ocorre a formação dos hidrocarbonetos. Após esta etapa, os produtos formados passam por tratamentos de hidrocraqueamento e isomerização a fim de adquirir as características necessárias para ser utilizado como combustível.

Dentre os produtos formados na Síntese de Fischer-Tropsch estão os alquenos (olefinas), alcanos (parafinas) e compostos oxigenados (ex: alcoóis, aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas), além de água (DALAI e DAVIS, 2008). A natureza dos compostos oxigenados é determinada pelo tipo do catalisador e pelas condições da reação. As parafinas geradas são geralmente de cadeias lineares, desde o metano (SIMS et al., 2008), passando por gasolina (C₅-C₁₂), óleo diesel (C₁₃-C₁₈) e querosene de aviação (C₈-C₁₆), até ceras (C₁₈₊) (BIALES et al., 1999).

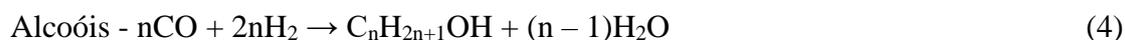
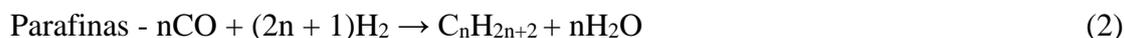
A temperatura e a pressão da reação são alguns dos parâmetros mais importantes na SFT para se obter produtos numa determinada faixa desejada. Atualmente existem duas opções bem definidas: o processo Fischer-Tropsch a baixas temperaturas (*Low Temperature Fischer-Tropsch - LTFT*); e o processo Fischer-Tropsch a altas temperaturas (*High Temperature Fischer-Tropsch - HTFT*) e pressões na faixa de 10 a 40 bar. No processo LTFT normalmente utilizam-se catalisadores a base de ferro e de cobalto, a aproximadamente 230 °C, obtendo-se produtos na faixa do querosene, diesel e das ceras lineares. Já no processo HTFT normalmente utilizam-se catalisadores de ferro, em torno de 340 °C, obtendo-se produtos na faixa da gasolina e olefinas (DRY, 2004). Estes diferentes comportamentos ocorrem porque em temperaturas mais elevadas a velocidade de reação e a quantidade de produtos secundários formados aumenta, o que leva a uma redução do comprimento de cadeia dos produtos, com um correspondente aumento na formação de metano (WESTHUIZEN et al., 2010).

Em relação à pressão de operação, a literatura relata que aumentando-se o valor deste parâmetro ocorre um aumento da conversão de CO e da seletividade a C₅₊ (MIYAZAWA et al, 2014; YAN et al, 2013; SAUCIUC et al 2012; HANAOKA et al, 2010). O aumento da conversão de CO é explicado pela maior quantidade de intermediários C₁, os quais elevam a taxa de propagação (SAUCIUC et al., 2012). Já o aumento da seletividade a C₅₊ ocorre devido à maior concentração de gás de síntese, levando a uma maior taxa de propagação da reação de polimerização de monóxido de carbono e, portanto, maior concentração de hidrocarbonetos de cadeia longa (FARIAS et al., 2008).

A reação global da Síntese de Fischer-Tropsch é altamente exotérmica e está sujeita a limitações difusionais, as quais podem afetar fortemente a distribuição dos produtos finais e levar à desativação dos catalisadores (KAPTEIJN et al., 2005). A reação global é representada por:



As reações principais e secundárias, de acordo com a literatura (DRY, 1996; STEYNBERG e DRY, 2004), podem ser representadas como:



Sabe-se que a distribuição de produtos na SFT segue a chamada distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF) (BAO et al., 2010), a qual é expressa como:

$$W_n/n = (1-\alpha)^2 \alpha^{(n-1)} \quad (9)$$

sendo que:

W_n é a fração mássica de moléculas de hidrocarbonetos contendo n átomos de carbono; α é a probabilidade de crescimento da cadeia ou a probabilidade da molécula continuar reagindo para formar uma cadeia mais longa.

A seletividade dos produtos é, então, determinada por um valor de α ideal. Menores valores de α são obtidos quando são produzidos hidrocarbonetos de cadeia curta (C_1 - C_4), enquanto maiores valores de α são obtidos quando são formados hidrocarbonetos mais pesados (C_{21+}). Portanto, o modelo de ASF não é seletivo para os hidrocarbonetos de faixa intermediária, os quais são na grande maioria das vezes os produtos mais desejados (ZHANG et al., 2013). Por exemplo, a seletividade máxima de produtos na faixa da gasolina (C_5 - C_{12}) e do diesel (C_{13} - C_{18}) é de aproximadamente 45% e 35%, respectivamente.

Segundo Zhang et al. (2013), os principais fatores que determinam o comportamento catalítico e que podem exercer grande influência na atividade e seletividade dos catalisadores na SFT são apresentados de forma resumida na Tabela II.2.

Tabela II.2: Fatores que influenciam na atividade e seletividade a produtos na SFT.

I. Fatores de Engenharia	II. Fatores Catalíticos
Projeto do reator	Fase ativa (Co, Fe, Ru etc.)
Condições de operação	Estado químico da fase ativa (metal, óxido ou carbetos)
	Suporte (estrutura porosa, propriedades físico-químicas etc.)
	Promotor
	Tamanho da fase ativa
	Microambiente da fase ativa

Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2013).

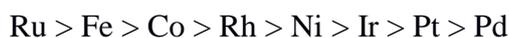
Sendo assim, o desenvolvimento de catalisadores seletivos, os quais possam direcionar a formação de produtos na faixa de hidrocarbonetos desejada, é um dos grandes desafios na síntese de catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch (ZHANG et al., 2013).

II.7. Catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch

Os metais de transição são geralmente considerados como bons catalisadores de hidrogenação e, atualmente, é aceito que a maioria dos metais dos grupos 8, 9 e 10 têm atividade mensurável para a reação de hidrogenação do CO, sendo a distribuição dos produtos a característica de distinção (VANNICE e GARTEN, 1980; VANNICE, 1977). Para facilitar a comparação entre os diferentes tipos de metais, Vannice (1975) comparou a atividade específica de vários metais dos grupos 8, 9 e 10 para a SFT e observou a seguinte ordem decrescente de reatividade:



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



Na síntese de Fischer-Tropsch os metais Rh, Pd, Pt e Ir produzem principalmente compostos oxigenados, pois o CO não se quimissorve dissociativamente sobre estes metais (SOMORJAI, 1981).

O Ni possui alta seletividade a metano nas condições de operação, logo, como catalisador comercial este metal é descartado. Já os catalisadores a base de Ru são muito ativos e produzem hidrocarbonetos de elevada massa molar, no entanto, seu elevado preço e reservas mundiais limitadas torna este catalisador inviável para aplicações industriais (DRY, 2004).

Dentre os metais citados, os catalisadores a base de Fe e Co têm sido largamente utilizados na Síntese de Fischer-Tropsch, sendo que a principal diferença entre estes é a formação de produtos contendo oxigênio, característica principal dos catalisadores a base de ferro (O'BRIEN et al., 1997). Os catalisadores de Co não têm atividade para a reação de deslocamento (*shift*), logo, a corrente de alimentação deve ter uma razão H₂/CO de 2,0 – 2,3. Catalisadores a base de Fe têm uma atividade significativa para a reação de deslocamento (*shift*), tanto que uma razão bem pequena de H₂/CO na corrente de alimentação deve ser utilizada. Observa-se, então, que catalisadores de Fe são mais adequados quando o gás de síntese tem uma baixa razão H₂/CO (0,5 – 1,3), típica quando este gás é produzido a partir da gaseificação do carvão ou de biomassa (DAVIS, 2007; WAN et al., 2006; YANG et al., 2004). Já o catalisador de Co é mais indicado para razões

H₂/CO altas, típicas do gás de síntese produzido a partir do gás natural, caso das aplicações *offshore* (DAVIS, 2007; DAVIS, 2003).

Como desvantagens os catalisadores a base de ferro podem ser desativados com maior facilidade que os catalisadores a base de cobalto, devido à formação de depósitos de carbono (ERNST et al., 1999). Além disso, um dos maiores inconvenientes relativos ao emprego de catalisadores de ferro é sua degradação física, produzindo catalisadores frágeis devido à mudança de volume durante a reação, ocasionando entupimento do reator de leito fixo, gerando queda de pressão ou dificultando a separação do catalisador no reator de lama (KALAKKAD et al., 1995).

Uma outra vantagem do cobalto é ser mais hidrogenante do que o ferro, tendendo assim a formar hidrocarbonetos de cadeia longa. Além disso, a razão olefina/parafina é menor em relação aos catalisadores de ferro (DRY, 2004). Ocorre também que a água produzida na reação reoxida tanto o Fe como o Co, sendo este último mais resistente do que o Fe à reoxidação. (ESPINOZA et al., 1999). Por outro lado, a pressão da reação tem um efeito muito pequeno na seletividade com o uso do catalisador a base de ferro, enquanto que no caso do catalisador de cobalto, este efeito é pronunciado (DRY, 1996).

De um modo geral, o cobalto é o metal mais indicado para se produzir combustíveis por meio da Síntese de Fischer-Tropsch, na faixa do querosene de aviação, quando se utiliza gás natural como matéria-prima. Isto se deve à máxima seletividade dos catalisadores de cobalto a hidrocarbonetos de cadeia longa em relação a outros metais ativos, podendo-se adequar posteriormente o produto na faixa desejada, por meio de etapas de hidrocrackeamento (SCHULZ, 1999). Também, ocorre uma desativação menor na presença de água, em relação a outros metais (MARTÍNEZ et al., 2003), e trabalha com elevada razão H₂/CO (DAVIS, 2003). Além disso, o cobalto favorece a readsorção de olefinas nos sítios ativos, a qual contribui significativamente na seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa (SCHULZ e CLAEYS, 1999; IGLESIA et al., 1993a).

II.8. Suportes catalíticos para a Síntese de Fischer-Tropsch

Os suportes são geralmente óxidos metálicos de duas classes principais: aqueles em que a área específica diminui continuamente com o aumento da temperatura; e aqueles em que a elevada área específica é mantida a altas temperaturas até um certo limite, ocorrendo posteriormente uma queda brusca na área específica. Suportes de sílica, alumina e carbono pertencem a esta última classe. Outros óxidos tendem a perder

significativamente a área específica conforme a temperatura é aumentada. Por esta razão, sílica e alumina são os óxidos mais comumente escolhidos como suporte em reações catalíticas (MAITLIS e KLERK, 2013). Na Figura II.9 é possível visualizar uma representação esquemática da perda de área específica relativa, da maioria dos óxidos e dos materiais comumente utilizados como suportes na SFT, conforme se eleva a temperatura do meio.

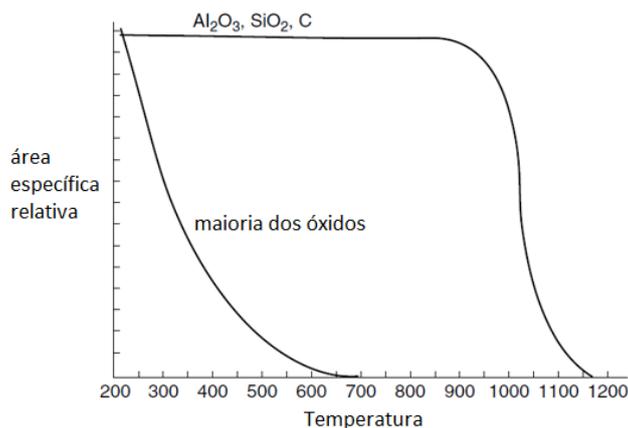


Figura II.9: Representação esquemática da perda de área específica de alguns suportes com o aumento da temperatura.

Fonte: Adaptado de Maitlis e Klerk (2013).

II.9. Influência do Tipo de Suporte

A estrutura do suporte utilizado no catalisador pode ser uma das características-chaves na obtenção de produtos numa faixa específica. Quando a reação catalítica ocorre dentro dos poros de uma zeólita, o tamanho e formato dos canais podem ser usados para selecionar o caminho desejado da reação fazendo uso da chamada “seletividade de forma”. Isto ocorre quando uma configuração especial de reagentes, de produtos ou de estado de transição, localizada no volume cristalino, é de tal modo que somente certas configurações são possíveis (STOCKER, 2005). Sendo assim, no caso da SFT, suportes específicos podem direcionar a formação de produtos com um determinado comprimento de cadeia.

A seletividade de forma é frequentemente observada em catalisadores que utilizam zeólitas, devido à sua estrutura de poros bi ou tridimensional. De maneira geral, as zeólitas possuem vantagens únicas as quais rendem tendências particulares a uma variedade de processos de interesse industrial (DEROUANE, 1984):

- possuem tamanho de poros próximos a dimensões moleculares e reações podem ocorrer no espaço intracristalino;

- a concentração de sítios ativos pode ser controlada por meio da variação da quantidade de alumínio;

- são termicamente estáveis, o que permite a operação de catalisadores numa larga faixa de temperatura;

Uma vantagem dos catalisadores com seletividade de forma é a formação de produtos diferentes dos previstos na composição de equilíbrio. As leis de equilíbrio da termodinâmica são válidas somente se as reações catalíticas e não-catalíticas são exatamente as mesmas e rendem exatamente os mesmos produtos. No entanto, estas considerações podem não ser obedecidas em processos químicos. As reações catalíticas dentro dos poros do catalisador podem ser substancialmente diferentes das reações que ocorrem em catalisadores homogêneos ou reações não-catalíticas envolvendo os mesmos reagentes, devido aos mecanismos de seletividade característicos de cada estrutura zeolítica (SONG et al., 1999).

Os mecanismos de seletividade de catalisadores com seletividade de forma são descritos resumidamente como:

- Seletividade a reagentes: descreve o fenômeno no qual catalisadores microporosos agem como peneiras moleculares e excluem moléculas com tamanho superior à abertura dos poros da estrutura cristalina, enquanto permitem a entrada de moléculas menores (SONG et al., 1999);

- Seletividade a produtos: refere-se à difusividade preferencial de produtos de reação formados no interior da estrutura porosa cristalina. Moléculas de tamanho menor conseguem se difundir pelos microporos, enquanto moléculas maiores permanecem por um maior tempo nos canais e cavidades da zeólita (SONG et al., 1999), o que permite que estas moléculas possam sofrer reações secundárias de isomerização e craqueamento, dentre outras;

- Seletividade de forma restrita ao estado de transição: ocorre quando uma configuração espacial em torno do estado de transição ou uma reação intermediária localizada no volume intra-cristalino é tal que somente determinadas configurações são possíveis. Isto significa que a ocorrência de reações intermediárias e/ou estados de transição são limitadas devido ao formato e tamanho dos canais e cavidades da zeólita (STOCKER, 2005).

Apesar da grande maioria dos artigos apresentarem como objetivo a formação de gasolina ou diesel por meio da Síntese de Fischer-Tropsch, é possível identificar estruturas zeolíticas com potencial considerável na produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação. Isto decorre do fato destas estruturas apresentarem propriedades estruturais e ácidas que conferem aos catalisadores uma significativa seletividade de forma a produtos ou ao estado de transição.

Bessel (1995) investigou catalisadores bifuncionais de cobalto suportados nas zeólitas ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 e ZSM-34 para a SFT. O uso de catalisadores bifuncionais compostos de metal ativo e zeólita na forma ácida teve o objetivo de quebrar a distribuição não-seletiva de Anderson-Schulz-Flory (ASF), resultante da utilização de catalisadores convencionais. Neste modelo de catalisador, o metal ativo é responsável pelo aumento da cadeia linear primária do produto, que sofre reestruturação posterior nos sítios ácidos da zeólita. Os resultados obtidos pelo autor são apresentados na Tabela II.3. Apesar de ter apresentado a conversão (45%) de monóxido de carbono menor, dentre os catalisadores estudados, Co suportado em zeólita ZSM-34 foi o que apresentou maior seletividade a hidrocarbonetos na faixa do querosene (mais de 30%). Este resultado não era esperado, pois este suporte foi o que apresentou maior acidez dentre os selecionados, no entanto, também é o que apresenta a estrutura mais complexa, com o maior (6,7Å) e menor (3,6Å) diâmetros de canais dentre as zeólitas utilizadas. Neste caso, a acessibilidade aos sítios e estrutura do poro parece ser mais importante do que a força ácida na obtenção de produtos na faixa do querosene.

Tabela II.3: Distribuição de número de carbonos para vários catalisadores de cobalto suportado em diferentes zeólitas.

Catalisador	Análise dos produtos				
	Produtos formados (% m/m)				(α)
	<C ₁₂	C ₁₂₋₁₃	C ₁₄₋₁₈	>C ₁₈	
Co/ZSM-5	81,4	5,1	8,6	4,9	0,81
Co/ZSM-11	61,9	7,8	13,1	10,0	0,82
Co/ZSM-12	81,7	6,0	9,5	2,9	0,79
Co/ZSM-34	57,5	11,8	19,4	11,1	0,82

Fonte: Adaptado de Bessel (1995).

Zola et al. (2007) sintetizaram catalisadores de cobalto com 10% de fase metálica suportados, por meio de impregnação úmida, nas zeólitas H-Beta, H-USY, H-mordenita e H-ZSM-5. A seletividade dos catalisadores frente à SFT pode ser visualizada na Figura II.10. A avaliação catalítica mostrou que o catalisador suportado na zeólita USY

apresentou os maiores valores de conversão de CO (18%) e atividade frente à SFT. A produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação também parece ser maior para este catalisador. A USY possui sistema de canais tridimensionais e microporos grandes, o que favorece a acessibilidade aos sítios catalíticos. Sendo assim, estas características parecem favorecer a produção de hidrocarbonetos com um comprimento de cadeia específico na Síntese de Fischer-Tropsch.

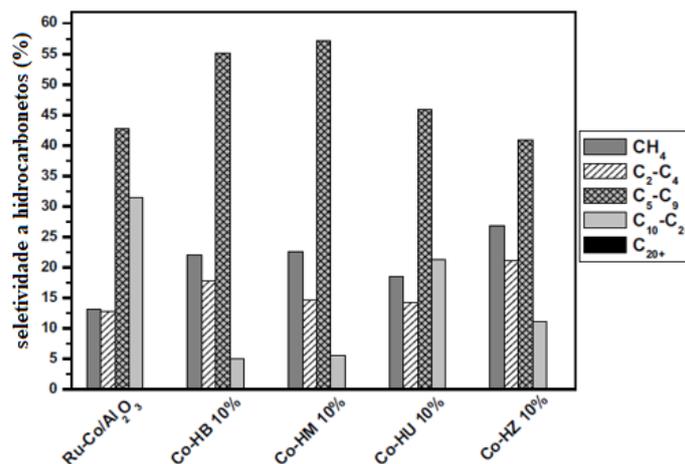


Figura II.10: Seletividade a hidrocarbonetos produzidos pelos catalisadores de cobalto suportados em zeólitas diferentes, sendo: HB – beta; HM, mordenita; HU – Y ultraestabilizada (USY); e HZ – ZSM-5.

Fonte: Adaptado de Zola et al. (2007).

Ngamcharussrivichai et al. (2007) investigaram o desempenho de catalisadores a base de cobalto suportados em sílica, alumina, montmorilonita e três zeólitas (USY, ZSM-5 e MCM-22) frente à síntese de Fischer-Tropsch, a 10 bar e 230 °C. Catalisadores que utilizaram como suporte USY e montmorilonita apresentaram a distribuição de número de carbonos mais estreita e com menor ocorrência de ceras, em relação aos catalisadores suportados em sílica e alumina, devido à estrutura zeolítica que limita o crescimento de cadeia dos hidrocarbonetos. A acidez do material também contribuiu para estreitar a distribuição de número de carbonos, no entanto, a estrutura zeolítica ainda foi a característica mais relevante. Dentre Co/SiO₂, Co/USY, Co/ZSM-5 e Co/MCM-22, o segundo e o terceiro catalisadores foram os que apresentaram a distribuição de número de carbonos mais próxima à do querosene de aviação (C₈-C₁₆). Foi observado, também, que quando um suporte com características ácidas foi utilizado a formação de C₁₂₊ diminuiu significativamente, provavelmente, devido à maior ocorrência de reações de craqueamento.

Martínez et al. (2008) estudaram as propriedades catalíticas das zeólitas ZSM-5, MCM-22, IM-5 e ITQ-2, todas com aberturas de poros de anéis de dez membros (10MR). Todas possuíam razões Si/Al similares. O estudo teve como objetivo formar produtos na faixa da gasolina, por meio da Síntese de Fischer-Tropsch. A distribuição de produtos para os catalisadores híbridos com pelo menos 7-8 h de reações pode ser visualizada na Tabela II.4. Todos os catalisadores testados tiveram a conversão de CO em torno de 50%.

Tabela II.4: Distribuição de produtos para as amostras sintetizadas após 7-8 h de reação.

Distribuição (%)	CoSiO ₂ (base)	Base + ZSM-5		Base + MCM-22	Base + ITQ-2	Base + IM-5
		Mistura física	<i>Double bed</i>			
C ₁	12	11	11	13	12	13
C ₂₋₄	11	15	16	16	15	15
C ₅₋₁₂	41	62	65	50	53	50
C ₁₃₋₂₂	28	11	8	18	16	20
C ₂₃₊	8	1	0	3	4	2
Iso-C ₅₋₈ (%)	0,2	7,1	6,5	4,3	5,3	4,6

Fonte: Adaptado de Martínez et al. (2008).

Como observado na Tabela II.4, o principal efeito ao se adicionar zeólitas ao catalisador base é o aumento na seletividade a C₂-C₄ e produtos na faixa da gasolina (C₅-C₁₂), além de uma diminuição na seletividade a produtos na faixa do diesel (C₁₃-C₂₂) e ceras (C₂₃₊). É importante ressaltar que os catalisadores que utilizaram as zeólitas MCM-22 e IM-5 apresentaram distribuição de produtos bem próximas e os menores rendimentos a iso-C₅₋₈, dentre os catalisadores híbridos. A diminuição da formação de C₂₃₊ e a maior e menor formação de C₁₃₋₂₂ e C₅₋₁₂, respectivamente, dentre os catalisadores híbridos, sugerem que as zeólitas MCM-22 e IM-5 podem apresentar uma faixa de distribuição mais estreita de produtos, a qual pode propiciar um maior rendimento em hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação (C₈-C₁₆). Estas propriedades podem estar relacionadas às características únicas das estruturas zeolíticas utilizadas, como, por exemplo, a presença de supercavidades no caso da zeólita MCM-22.

Kibby et al. (2013) realizaram a síntese de um catalisador híbrido composto de Ru e Co, como metais ativos, e as zeólitas ZSM-12 e ZSM-5, como suportes. A intenção foi sintetizar um catalisador que maximizasse a formação de produtos C₅₊, fosse livre de fase sólida (ceras) e minimizasse a formação de produtos gasosos (C₁-C₄) na SFT, assim, o produto não necessitaria passar por posteriores processos de hidrocrackeamento. A distribuição dos produtos obtidos pode ser visualizada na Figura II.11. Por meio da avaliação catalítica realizada, observou que o catalisador utilizando a ZSM-5 produziu uma maior quantidade de produtos gasosos e, conseqüentemente, a massa molar média

dos hidrocarbonetos produzidos pelo catalisador usando a ZSM-12 foi maior do que para o catalisador que utilizou a ZSM-5.

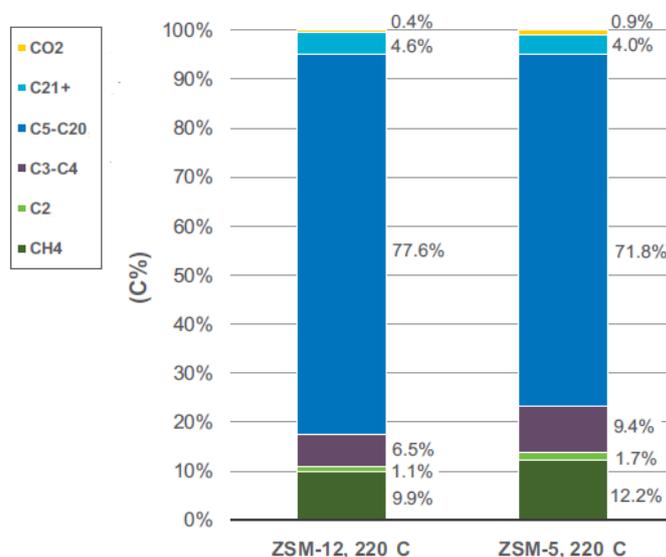


Figura II.11: Distribuição de número de carbonos dos produtos obtidos na SFT para os catalisadores híbridos utilizando os suportes ZSM-12 e ZSM-5. Condições: T=220 °C; P=20 bar.

Fonte: Kibby et al. (2013).

Na Figura II.12 podem ser visualizados os diagramas de Anderson-Schulz-Flory (ASF) para os catalisadores híbridos sintetizados. Observa-se que o catalisador utilizando a ZSM-12 forma uma maior quantidade de produtos na faixa do querosene de aviação (C₈-C₁₆) que o catalisador utilizando ZSM-5. Aparentemente, a ZSM-5 é mais efetiva na isomerização de olefinas C₄-C₉, enquanto que a ZSM-12 é mais ativa na isomerização de olefinas C₁₀, levando a uma maior formação de produtos com um maior comprimento de cadeia. As razões para este efeito ainda não são muito bem conhecidas, embora os canais retos da ZSM-12 possam transportar olefinas mais pesadas de forma mais rápida. Os autores concluíram que o entendimento das regras de deposição do metal sobre o suporte, a morfologia das zeólitas, a otimização das funções ácidas, a ativação e as condições de processo são essenciais na obtenção da faixa de hidrocarbonetos desejada durante a SFT.

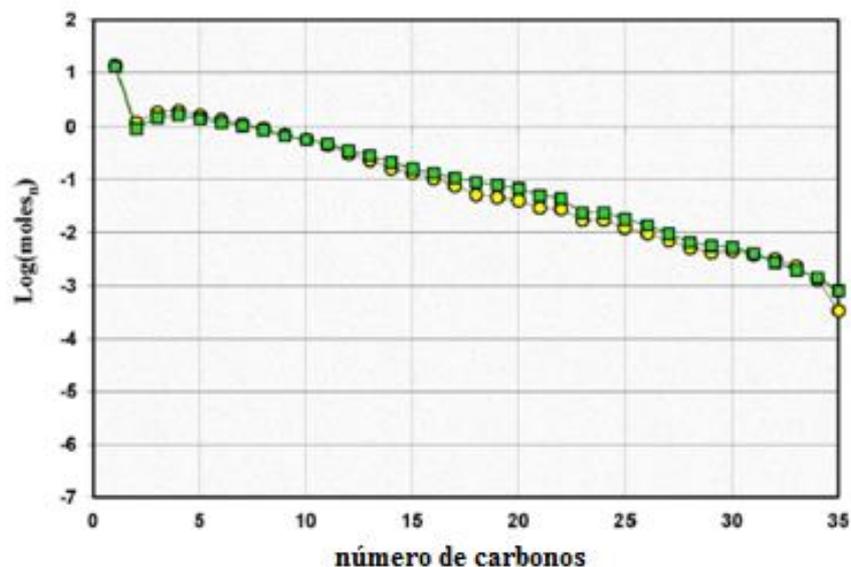


Figura II.12: Diagrama de Anderson-Schulz-Flory (ASF) para os catalisadores híbridos sintetizados. Condições: T=215 °C, P=10 bar. Círculos: catalisador híbrido com ZSM-5; Quadrados: catalisador híbrido com ZSM-12.

Fonte: Kibby et al. (2013).

A partir da revisão bibliográfica realizada, pode-se concluir que as zeólitas ZSM-5, ZSM-12 e MCM-22 apresentam potencial significativo na produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação por meio da Síntese de Fischer-Tropsch. As características principais desse tipo de estrutura e das referidas zeólitas são apresentadas nos tópicos seguintes.

II.9.1. Zeólitas

Estruturalmente, as zeólitas são sólidos cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 , em que o átomo T é composto por silício ou alumínio indistintamente. Assim, os tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) são unidos entre si pelo compartilhamento de dois átomos de oxigênio para formar subunidades e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos (estruturas zeolíticas) (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

De acordo com Guisnet e Ribeiro (2004), a fórmula química por cela unitária de uma zeólita pode ser descrita como:



sendo que:

M é o cátion de compensação de carga negativa da estrutura, que pode ser trocado, geralmente, são íons dos grupos IA e IIA. No entanto, outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos podem também ser usados para balancear a carga da estrutura;

n é a valência do cátion;

(x+y) é o número total de tetraedros por célula unitária;

w representa o número de moléculas de água.

As principais características das zeólitas, de acordo com Corma (2003), são:

- Elevada área específica;
- Poros com dimensões moleculares;
- Elevada capacidade de adsorção;
- Possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos;
- Possibilidade de pré-ativar as moléculas presentes dentro dos poros por meio de campos elétricos e confinamento molecular.

Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura microporosa, que faz com que estes materiais apresentem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada com a sua superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço cristalino e o meio que a rodeia. Entretanto, esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros, já que somente poderão ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões sejam inferiores a certo valor crítico, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita. Portanto, torna-se necessário o conhecimento da estrutura porosa da zeólita com a qual se trabalha para uma compreensão dos processos industriais que envolvam estes sólidos.

A separação por adsorção, bem como a catálise requerem a difusão das moléculas nos microporos das zeólitas. Sendo assim, para fins catalíticos somente são utilizadas zeólitas cujas aberturas de poros tenham pelo menos 8 átomos T (T = Si ou Al) presentes nas aberturas dos poros (GUINNET e RIBEIRO, 2004). Desta forma, os microporos das zeólitas podem ser classificadas como:

- pequenos: aberturas com 8 átomos T, anéis de oito membros (8MR), com diâmetro livre de 0,30 a 0,45 nm;

- médios: aberturas com 10 átomos T, anéis de dez membros (10MR), com diâmetro livre de 0,45 a 0,60 nm;
- grandes: aberturas com 12 átomos T, anéis de doze membros (12MR), com diâmetro livre de 0,60 a 0,80 nm;
- supergrandes: aberturas com 14 átomos T, anéis de catorze membros (14MR), ou mais, com diâmetro livre de 0,7 a 1 nm.

Portanto, os materiais zeolíticos combinam elevada estabilidade térmica e mecânica com alta reatividade, sem perder a versatilidade intrínseca exibida por suas estruturas peculiares (DÍAS e CORMA, 2014).

II.9.1.1. ZSM-5

A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas, *Zeolite Socony Mobil*, conhecida como pentasil, com estrutura MFI. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem elevadas quantidades de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito) (GIANNETTO, 1990).

O material apresenta-se em um sistema cristalino ortorrômbico, pertencendo ao grupo espacial Pnma, com $a=20,07 \text{ \AA}$, $b=19,92 \text{ \AA}$, $c=13,42 \text{ \AA}$ (BAERLOCHER et al., 2007). Contém 96 átomos T (T=Si ou Al) por cela unitária, de maneira que sua composição química pode ser expressa como:



A estrutura se forma a partir da combinação de oito ciclos de cinco tetraedros formando unidades que se combinam gerando cadeias que irão se ligar originando lâminas características das zeólitas pentasil.

A combinação dessas lâminas conduz a um sistema poroso constituído de dois canais elípticos, formando um sistema de canais bidimensional:

- Canais retilíneos formados por anéis de 10 átomos T, anéis de dez membros (10MR), com abertura de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$;
- Canais sinuosos formados por anéis de 10 átomos T, anéis de dez membros (10MR), com abertura de $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$, que interligam os primeiros.

A representação da estrutura da zeólita ZSM-5 pode ser observada na Figura II.13.

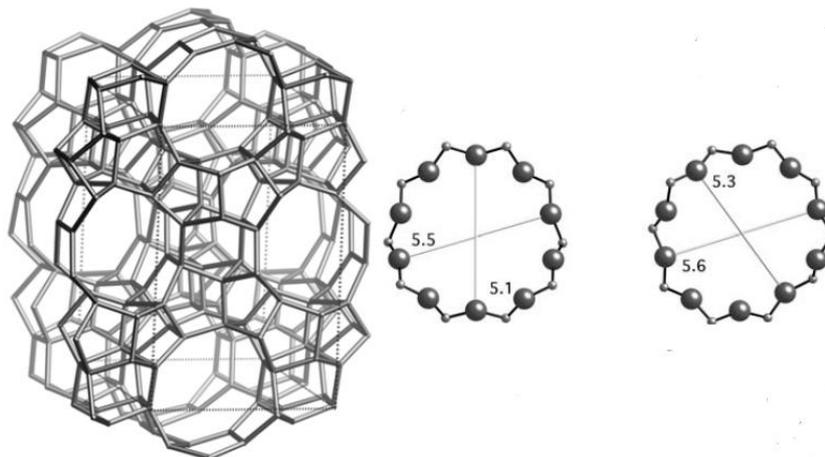


Figura II.13: Representação dos anéis de dez membros (10MR) e da estrutura da zeólita ZSM-5.

Fonte: Adaptado de Baerlocher et al. (2007).

Devido ao tamanho de poro, à alta resistência térmica e hidrotérmica e à forte acidez, as zeólitas pentasil possuem grande aplicação na indústria petroleira, petroquímica e de química fina (GIANETO, 1990).

II.9.1.2. ZSM-12

A zeólita ZSM-12 também pertence à família da pentasil, com estrutura MTW, e foi sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin (1974) no laboratório da *Mobil Oil*. O material apresenta-se em um sistema cristalino monoclinico, pertencendo ao grupo espacial C2/1, com $a=24,863 \text{ \AA}$, $b=5,012 \text{ \AA}$, $c=24,328 \text{ \AA}$ e $\beta=107,72^\circ$ (BAERLOCHER et al., 2007). Contém 28 átomos T (T=Si ou Al) por cela unitária de maneira que sua composição química pode ser expressa como:



A zeólita ZSM-12 apresenta um sistema de poros unidimensional com abertura formada por anéis de doze átomos T, anéis de doze membros (12MR), $5,5 \times 6,1 \text{ \AA}$. A ausência de intersecções nos canais, como é encontrado em sistemas de canais multidimensionais, como, por exemplo, nas zeólitas ZSM-5 e beta, parece proporcionar uma reatividade única na isomerização e craqueamento de α -olefinas, que são formadas na Síntese de Fischer-Tropsch (KIBBY et al., 2011). Na Figura II.14 é possível visualizar a representação dos anéis de doze átomos T (12MR) e da estrutura tridimensional da

zeólita ZSM-12. Apesar de sua maior abertura, o tamanho máximo equivalente a esferas que podem passar nos canais é menor para a ZSM-12 (6,08 Å) do que para a ZSM-5 (6,36 Å) (KIBBY et al., 2013).

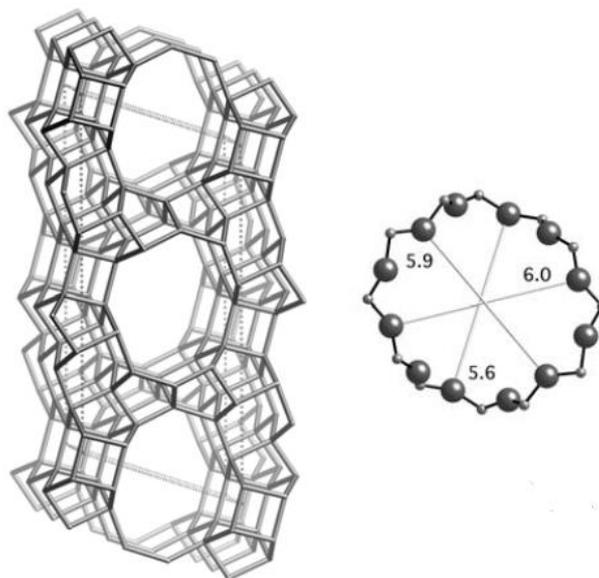


Figura II.14: Representação dos anéis de doze membros (12MR) e da estrutura da zeólita ZSM-12.

Fonte: Adaptado de Baerlocher et al. (2007).

A forma ácida da zeólita ZSM-12 pode ser utilizada como catalisador para várias reações de refino de petróleo, como, por exemplo, craqueamento, hidrocraqueamento, alquilação e isomerização, dentre outras.

II.9.1.3. MCM-22

A zeólita MCM-22 foi sintetizada pela primeira vez por Rubin e Chu (1990) no laboratório da *Mobil*, utilizando sistema hidrotérmico de cristalização contendo uma fonte de alumina, de sílica e um agente direcionador de estrutura. O material apresenta-se em um sistema cristalino hexagonal, pertencendo ao grupo espacial P6/mmm, com $a=14,208$ Å, $c=24,945$ Å (BAERLOCHER et al., 2007). Sua composição química pode ser expressa como:



A estrutura da MCM-22 apresenta dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por anéis de 10 átomos T, dez membros (10MR). O primeiro sistema é constituído por canais senoidais bidimensionais de dez membros, cujo diâmetro livre é de $4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$ e o outro sistema, tridimensional, que são formados pelo empilhamento das camadas lamelares onde se encontram os canais sinusoidais, levando à formação das supercavidades cilíndricas de doze membros (12MR), cujo diâmetro livre é de $7,1 \text{ \AA}$ e altura de $18,2 \text{ \AA}$, nas quais os enormes vazios intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de anéis de dez membros. Cada supercavidade se comunica com as supercavidades vizinhas por seis anéis de dez membros, cujo diâmetro livre é de $4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$ (MELONI et al., 2001). A representação da estrutura da zeólita MCM-22 e dos anéis de dez (10MR) e doze membros (12MR) pode ser observada na Figura II.15.

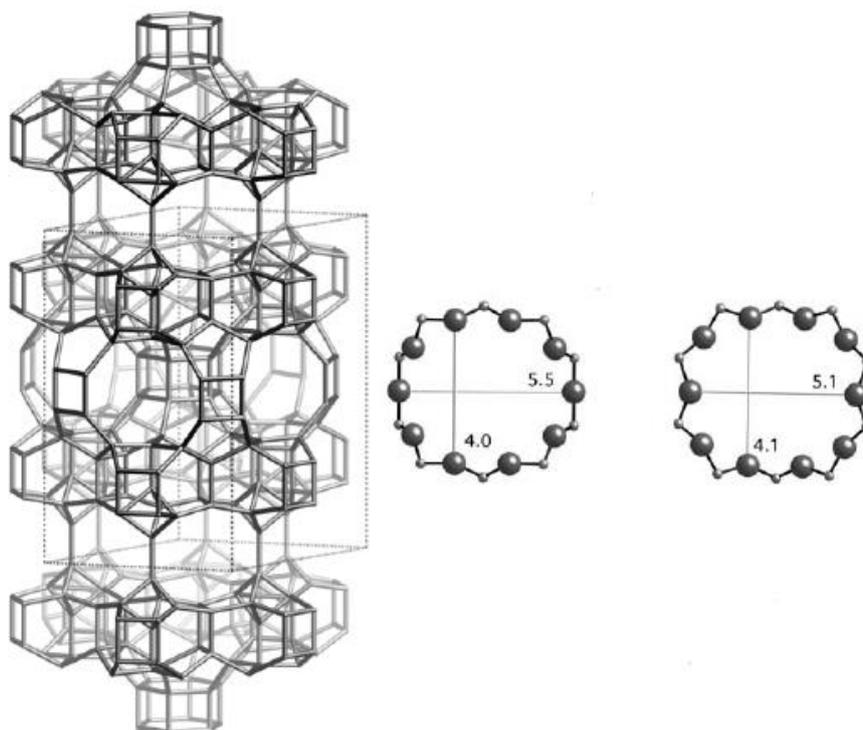


Figura II.15: Representação dos anéis de dez (10MR) e doze membros (12MR) e da estrutura da zeólita MCM-22.

Fonte: Adaptado de Baerlocher et al. (2007).

Além disso, esta zeólita possui pequenas cavidades externas de doze membros ($6,4 \times 6,9 \text{ \AA}$) denominadas “bolsos” (cada um dos quais corresponde à metade de uma supercavidade), possuindo uma profundidade de aproximadamente 7 \AA . Estes bolsos estão localizados ao longo de cada canal sinusoidal, desempenhando uma função significativa em determinados processos catalíticos (LAWTON et al., 1998)

II.10. Influência da Porosidade Adicional no Suporte

Em reações catalíticas com moléculas volumosas, a presença exclusiva de microporos nas zeólitas pode limitar o desempenho catalítico devido à restrição ao transporte molecular dentro dos seus cristais. Possíveis soluções para esse problema seriam a diminuição do tamanho do cristal da zeólita e o desenvolvimento de materiais com poros maiores.

A diminuição do tamanho do cristal reduz o caminho para a difusão dos reagentes. Todavia, os nanocristais zeolíticos tendem a se agregar e muitas vezes acabam apresentando propriedades diferentes, quando comparados com materiais tradicionais, como, por exemplo, menor estabilidade e perda de cristalinidade (TAO et al., 2006).

Já o desenvolvimento de materiais com porosidade adicional combina as vantagens das zeólitas convencionais, as quais possuem funções catalíticas ácidas, características de seletividade de forma e estabilidade a elevadas temperaturas, devido à estrutura cristalina, e dos materiais mesoporosos, que possuem um transporte de massa mais eficiente (CHENG et al., 2012). Além disso, os catalisadores se tornam mais resistentes ao envenenamento por deposição de coque, devido à menor probabilidade de entupimento dos poros.

Tratamentos pós-síntese baseados na retirada de alumínio (desaluminização) ou silício (dessilicalização) da estrutura zeolítica podem deixar vacâncias com tamanhos da ordem de grandeza de mesoporos e/ou macroporos, dependendo da intensidade do tratamento.

A desaluminização é realizada por meio de tratamento com vapor a elevadas temperaturas ou por lixiviação com soluções ácidas. O tratamento tem a desvantagem de alterar significativamente as propriedades ácidas do catalisador, já que átomos de alumínio são extraídos da estrutura. Neste caso, a facilidade de transporte adquirida pela inserção de mesoporos é parcialmente cancelada pela redução da densidade de sítios ácidos (GROEN et al., 2007a). Na Figura II.16 é apresentado um esquema das etapas principais durante a desaluminização.

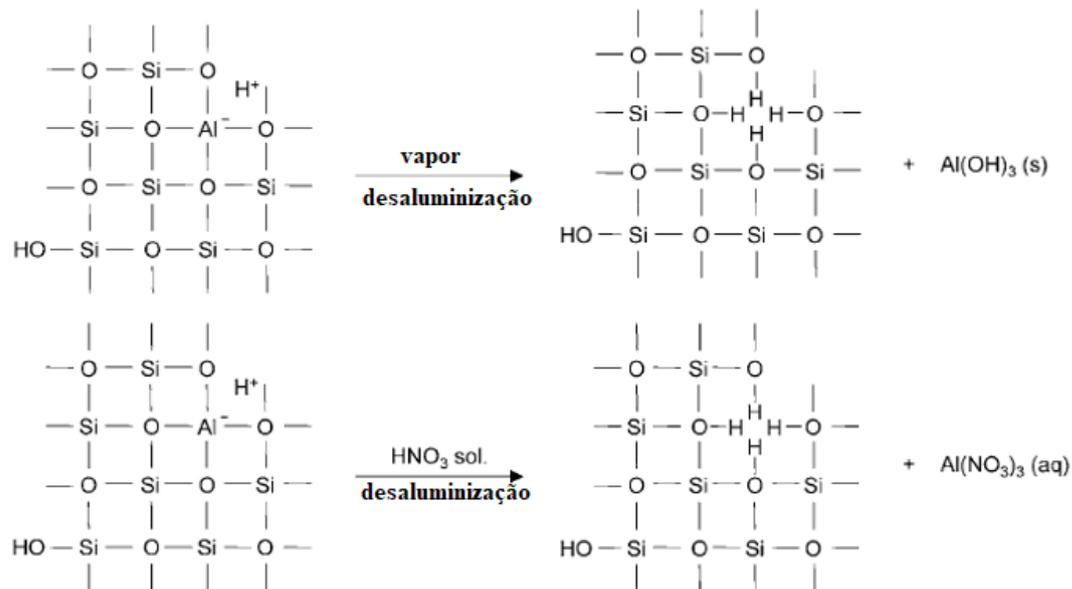


Figura II.16: Esquema representativo da desaluminização em estruturas zeolíticas utilizando vapor e solução ácida. Fonte: Adaptado de Groen et al. (2005a).

Por outro lado, a dessilicalização pode ser realizada por meio de lixiviação com soluções alcalinas. O tratamento alcalino extrai seletivamente átomos de silício da rede zeolítica, como pode ser observado na Figura II.17. Trata-se de uma metodologia promissora na obtenção de mesoporosidade em zeólitas, principalmente, aquelas com alto teor de sílica, visto que sob condições ótimas de tratamento consegue-se considerável quantidade de mesoporos sem destruir a estrutura microporosa da zeólita e, ao mesmo tempo, preserva as propriedades ácidas do material, já que a quantidade de Al não é alterada significativamente, além de aumentar a área externa do catalisador significativamente (GROEN et al., 2007a).

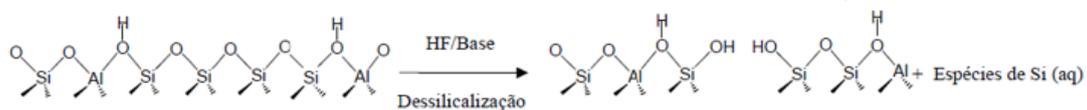


Figura II.17: Esquema representativo da dessilicalização seletiva em estruturas zeolíticas.

Fonte: Adaptado de Groen et al. (2007b).

A razão Si/Al de estruturas zeolíticas é um parâmetro relevante na obtenção de porosidade adicional por meio de dessilicalização. A literatura (GROEN et al., 2005a; GROEN et al., 2004a) mostra que para estruturas com Si/Al < 20, a presença de alumínio a elevadas concentrações impede a retirada de silício, dificultando assim a formação de

poros. No entanto, estruturas com elevados teores de silício, $\text{Si/Al} > 50$, leva à formação de poros relativamente grandes. Concluiu-se que estruturas com uma razão Si/Al entre 25 e 50 apresentam características ótimas para a obtenção de mesoporosidade intracristalina, além de, nessas condições, ser possível a manutenção dos sítios ácidos.

Este comportamento ocorre por causa da cinética de extração do silício. Devido às cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- , a hidrólise de ligações Si-O-Al é mais difícil quando comparada com ligações Si-O-Si na ausência de ambiente com alumínio coordenado tetraedricamente (WEI e SMIRNIOTIS, 2006; GROEN et al. 2005a). Desta maneira, materiais com elevada quantidade de alumínio são relativamente inertes à extração de silício e requerem condições mais severas durante a dessilicalização, como por exemplo, maiores concentrações de solução básica e/ou maiores intervalos de tratamento. Por outro lado, em materiais com baixa quantidade de alumínio, o silício é facilmente extraído, podendo muitas vezes causar excesso de mesoporos ou até mesmo colapso da estrutura dependendo das condições de operação. A influência da razão Si/Al na estrutura zeolítica sobre a extração dos átomos de silício e formação da porosidade adicional são mostrados esquematicamente na Figura II.18.

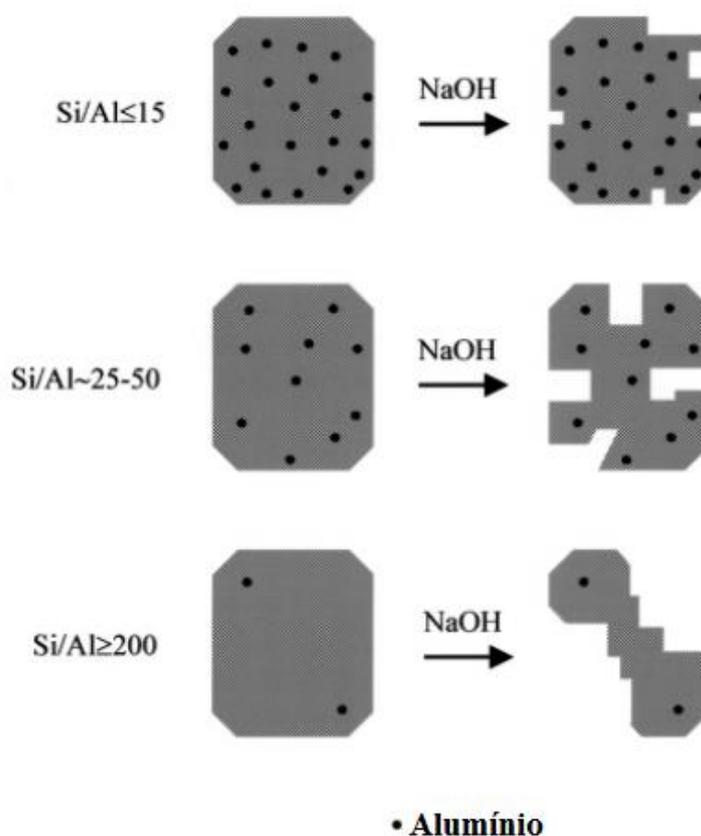


Figura II.18: Representação esquemática simplificada da influência da quantidade de alumínio sobre o tratamento de dessilicalização associado ao mecanismo de formação de poros.

Fonte: Adaptado de Groen et al. (2004a).

Neste contexto, Sartipi et al. (2013a) avaliaram o desempenho de catalisadores de cobalto suportados em H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) frente à Síntese de Fischer-Tropsch. Os suportes foram tratados com solução alcalina (NaOH) e orgânica (TPAOH) e foram denominados mesoH-ZSM-5(a) e mesoH-ZSM-5(o), respectivamente. O tratamento foi realizado com o objetivo de inserir mesoporos no catalisador por meio da retirada de silício da estrutura. A evolução da conversão de CO durante a Síntese de Fischer-Tropsch é apresentada na Figura II.19.

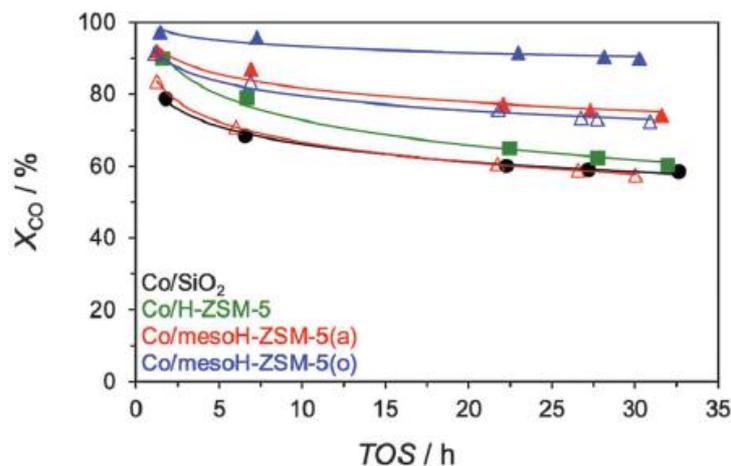


Figura II.19: Evolução da conversão de CO durante a Síntese de Fischer-Tropsch a 240 °C, 15 bar, $H_2/CO = 2$ e $GHSV/m_{stp}^3 kg_{cat}^{-1} h^{-1} = 2,4$ (símbolos sólidos) e 6,0 (símbolos abertos).

Fonte: Sartipi et al. (2013a).

A partir das curvas apresentadas na Figura II.19 é possível observar, para uma velocidade espacial horária do gás (*Gas Hourly Space Velocity*, GHSV) igual a 2,4, que com a adição da mesoporosidade a conversão de CO aumenta significativamente em relação aos catalisadores sem tratamento (62, 76 e 90% para os catalisadores Co/H-ZSM-5, Co/mesoH-ZSM-5(a) e Co/mesoH-ZSM-5(o), respectivamente). Este comportamento em relação à conversão de CO foi também observado em outro trabalho do mesmo grupo utilizando o mesmo tipo de catalisador e tratamento (32 e 82% para os catalisadores Co/H-ZSM-5 e Co/mesoH-ZSM-5(a), respectivamente) (SARTIPI et al., 2013b). Além disso, os catalisadores sem tratamento sofrem processo de desativação de forma mais rápida que os catalisadores com mesoporosidade. Acredita-se que a presença de mesoporos proporciona a formação de nanopartículas de cobalto com tamanho adequado (>6 nm) e permite a melhor dispersão da fase metálica no suporte, o que aumentaria a conversão de CO e diminuiria a desativação do catalisador. Já a menor conversão do catalisador que passou por tratamento alcalino, estaria relacionada à presença de resquícios de sódio na superfície do suporte, e, ainda assim, foi maior que a conversão dos catalisadores sem tratamento quando se utilizou um $GHSV=2,4$.

Na Figura II.20 é apresentada a distribuição dos produtos dos catalisadores estudados por Sartipi et al. (2013a).

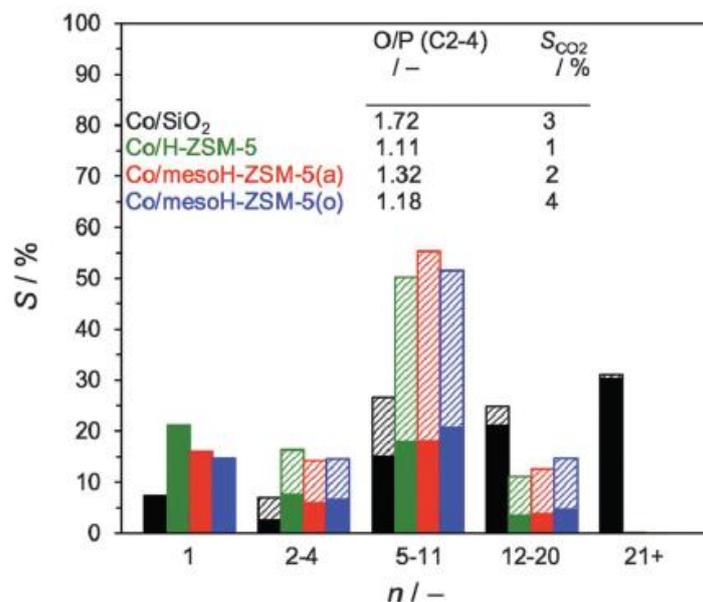


Figura II.20: Distribuição de número de carbonos dos catalisadores durante a Síntese de Fischer-Tropsch a 240 °C, 15bar, H₂/CO = 2 e GHSV/m_{stp}³kg_{cat}⁻¹h⁻¹ = 2,4 (cores sólidas) e 6,0 (cores tracejadas).

Fonte: Sartipi et al. (2013a).

Assim, por meio da Figura II.20 observa-se que há uma maior tendência na formação de hidrocarbonetos de cadeia longa nos catalisadores Co/mesoH-ZSM-5 em relação ao catalisador Co/ZSM-5. Além disso, nos catalisadores com presença de mesoporos não houve formação de ceras como ocorre no catalisador Co/SiO₂. Este comportamento é atribuído à redução das limitações difusionais nos catalisadores mesoporosos, a qual permite a maior seletividade a hidrocarbonetos de faixa intermediária, os quais incluem a faixa C₈-C₁₆ correspondente ao querosene de aviação. Os autores ainda ressaltam que as funções ácidas do suporte também contribuíram de maneira significativa na seletividade obtida, pelo fato de diminuírem a amplitude da distribuição do número de carbonos devido às reações de hidrocraqueamento e isomerização. Importante ressaltar que essas considerações devem ser vistas com ressalvas, já que os catalisadores analisados não apresentaram isoconversão.

Ainda estudando a influência da inserção de mesoporos pela retirada de silício, Sartipi et al. (2013c) realizaram a síntese de catalisadores de cobalto utilizando ZSM-5 e sílica (SiO₂) como suporte. Os suportes passaram por tratamentos de dessilicalização em meio alcalino, sendo os suportes denominados *mesoH-ZSM-5*. Na Tabela II.5 são apresentadas as propriedades químicas e texturais dos catalisadores empregados como suportes. Ressalta-se dentre os resultados obtidos a maior área mesoporosa obtida para o

suporte após o tratamento de dessilicalização e, também, a variação na razão Si/Al após o tratamento.

Tabela II.5: Propriedades químicas e texturais dos suportes empregados na preparação dos catalisadores para a SFT.

Suporte	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)		Si/Al ^f	
	Total ^a	Meso ^b	Total ^c	Meso ^e		
SiO ₂	293	248	1,35	0,02	1,34	n.a. ^g
H-ZSM-5	460	52	0,26	0,18	0,08	41
mesoH-ZSM-5	580	309	1,20	0,12	1,08	16

^aárea BET.

^bárea específica mesoporosa obtida a partir do método t-plot aplicado à isoterma de N₂.

^cvolume total de poros.

^dvolume de microporos obtido a partir do método t-plot.

^e $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$.

^fobtida a partir de análise de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

^gnão aplicável.

Fonte: Adaptado de Sartipi et al. (2013c).

Na Figura II.21 são apresentadas as seletividades a hidrocarbonetos frente à SFT para os catalisadores apresentados na Tabela II.5.

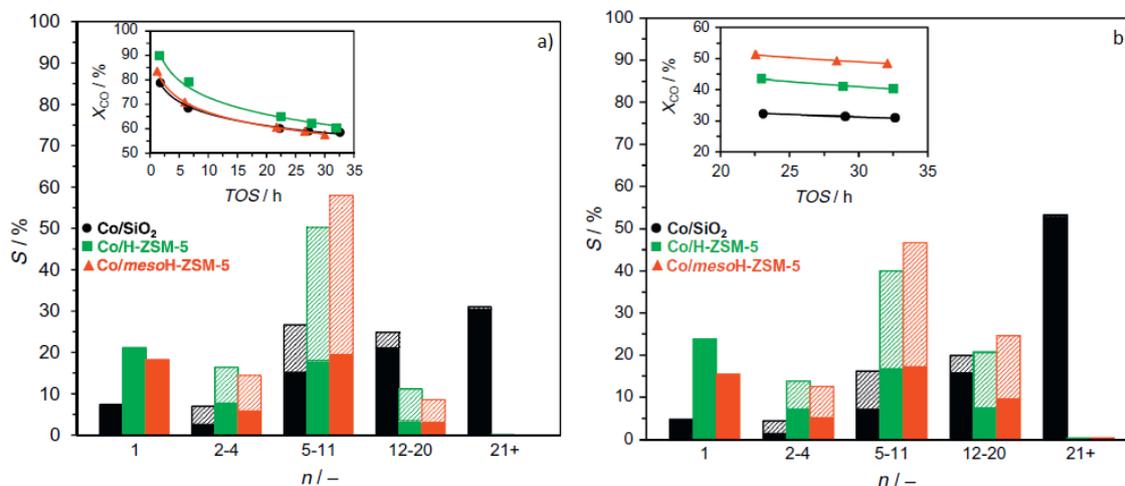


Figura II.21: Seletividade de número de carbonos dos produtos obtidos na Síntese de Fischer-Tropsch após 20 horas de reação a 15 bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV}/\text{m}_{\text{stp}}^3\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1} = 2,4$ e a) 240 °C e b) 220 °C. Cores sólidas: n-parafinas; cores tracejadas: soma de isoparafinas e olefinas.

Fonte: Sartipi et al. (2013c).

Neste caso, o mais interessante são os comportamentos diferentes dos catalisadores em temperaturas diferentes de reação. Em temperaturas mais baixas, o catalisador mesoporoso, mesmo apresentando uma razão Si/Al menor, parece ser mais seletivo a hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação (C₈-C₁₆), além de não

apresentar formação de ceras (C_{21+}), como no catalisador suportado em SiO_2 . Importante ressaltar que essas considerações devem ser vistas com ressalvas, já que os catalisadores analisados não apresentaram isoconversão.

Os autores concluíram que o tratamento de dessilicalização altera a acessibilidade e interação da fase metálica e, conseqüentemente, o comportamento de adsorção de CO e os produtos obtidos na SFT. Assim como em trabalho anterior (SARTIPI et al. 2013a), os autores concluíram que a inserção de mesoporos permite uma melhor dispersão do cobalto e formação de partículas metálicas com tamanho menor que nos suportes sem tratamento. Estas características podem melhorar significativamente a atividade do catalisador, dependendo das condições da reação. Na Figura II.22 é apresentada a distribuição molar dos produtos da SFT após 20 horas de reação.

Como pode ser observado na Figura II.22, os hidrocarbonetos estão mais propensos ao hidrocraqueamento em sítios ácidos, conforme seu número de carbono aumenta, devido à maior força de adsorção e, conseqüentemente, suas frações molares progressivamente desviam da distribuição clássica de Anderson-Schulz-Flory (ASF) apresentada pelo catalisador Co/SiO_2 .

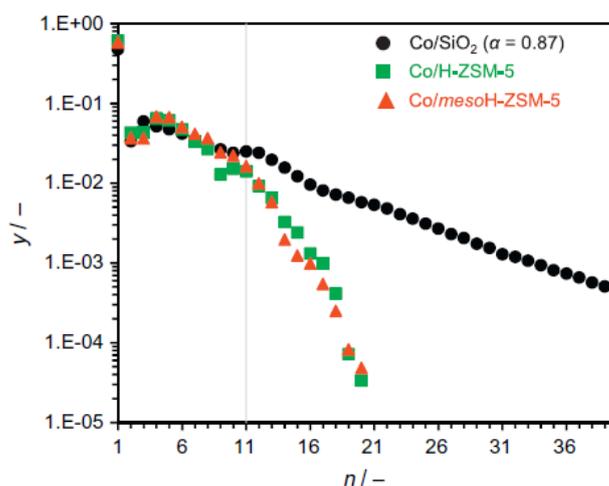


Figura II.22: Distribuição molar dos produtos da SFT após 20 horas de reação a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 bar, $H_2/CO=2$ e $GHSV/m_{stp}^3kg_{cat}^{-1}h^{-1}=6,0$ para o catalisador $Co/mesoH-ZSM-5$ e 2,4 para os demais.

Fonte: Sartipi et al. (2013c).

Neste mesmo contexto, Wang et al. (2015) estudaram o efeito da estrutura mesoporosa da ZSM-5 impregnada com cobalto como catalisador para a Síntese de Fischer-Tropsch. A inserção da porosidade foi realizada por meio de dessilicalização

utilizando hidróxido de sódio 0,5 mol/L a 70 °C por 30 minutos. As respectivas isotermas e distribuição de tamanho de mesoporos podem ser visualizadas na Figura II.23.

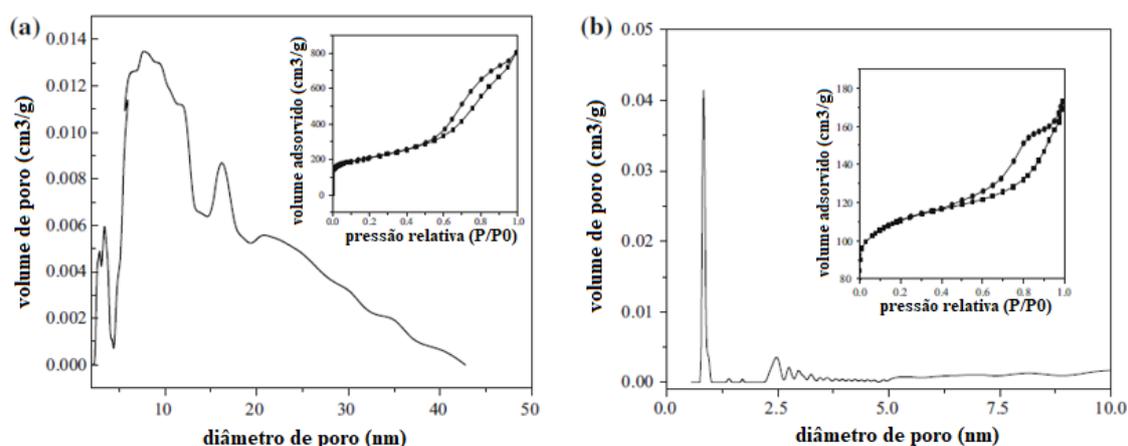


Figura II.23: Isotermas de distribuição de tamanho de mesoporos. Fonte: Adaptado de Wang et al. (2015).

Na Tabela II.6 é apresentada a avaliação catalítica dos catalisadores apresentados na Figura II.23..

Tabela II.6: Desempenho de catalisadores Co/H-ZSM-5 na Síntese de Fischer-Tropsch.

Catalisadores	X_{CO} (%)	Seletividade (%)					O/P ^b	C_{iso}/C_n^c
		C_1	C_{2-4}	C_{5-18}	C_{18+}	CO_2		
Co/meso-ZSM-5	64.2	10.6	8.9	73.7	6.8	3.4	0.8	0.40
Co/ZSM-5	43.5	15.4	11.2	67.0	6.4	6.8	0.9	0.36
Co/SiO ₂	63.2	8.6	4.8	65.9	18.6	2.1	1.2	0.21
Co/SiO ₂	92.9	19.3	2.7	67.2	10.8	2.3	1.4	0.24

Condições de reação: $H_2/CO = 2$, GHSV = 1000 h⁻¹, T = 210 °C, tempo de reação: 24 h

^a Dados catalíticos a 190 °C.

^b O/P: fração olefina/parafina na faixa de hidrocarbonetos C₁-C₃₀.

^c C_{iso}/C_n: fração isoparafinas/n-parafinas na faixa de hidrocarbonetos C₅-C₁₈.

Fonte: Adaptado de Wang et al. (2015).

Devido a maior proporção presente de microporosidade no catalisador Co/ZSM-5, este apresentou menor seletividade a C₅-C₁₈ em relação ao catalisador com mesoporosidade. Segundo os autores, a predominância de microporosidade torna mais lenta a taxa de difusão de reagentes e produtos nos poros, a qual resulta numa diminuição da probabilidade de reabsorção de intermediários, tais como olefinas, para formar hidrocarbonetos com maior comprimento de cadeia. Além disso, o transporte lento de produtos no interior dos microporos das zeólitas geralmente ocasionam reações de

craqueamento, levando a uma maior seletividade de hidrocarbonetos de cadeia mais curta. Dessa forma, a presença de mesoporos propiciou uma maior difusão dos produtos e reagentes, especialmente para moléculas mais volumosas, já que a faixa de maior seletividade obtida abrange a faixa do querosene de aviação (C₈-C₁₆). Importante ressaltar que essas considerações devem ser vistas com ressalvas, já que os catalisadores analisados não apresentaram isoconversão.

Estes resultados evidenciam que a distribuição de produtos na SFT pode ser direcionada a uma faixa desejada, como, por exemplo, a do querosene, ao ser inserido mesoporos em um suporte adequado, por meio de tratamento de dessilicalização, em conjunto com uma acidez e condições de processo específicas.

II.11. Influência da Acidez do Suporte

As zeólitas fornecem uma grande superfície interna que permite a concentração de sítios ativos acessíveis aos reagentes, juntamente com efeitos de seletividade notáveis relacionados ambos à difusão dos reagentes e produtos no sistema poroso e restrições estéricas a intermediários e a estados de transição. Todas essas características influenciam o desempenho catalítico das zeólitas, tornando difícil estabelecer uma escala de acidez e uma correlação clara entre acidez e atividade catalítica (BORONAT e CORMA, 2015).

Dentre os vários tipos de sítios ácidos existentes, dois tipos de sítios podem ser formados na superfície das zeólitas: os de Brønsted; e os de Lewis. Os sítios ácidos de Brønsted são gerados na superfície da zeólita quando um átomo de Si⁴⁺ é substituído por um cátion de um metal trivalente, como por exemplo o Al³⁺. Esta substituição cria uma carga negativa na superfície, a qual pode ser compensada por um próton (CORMA, 2003). Estes prótons podem estar presentes no meio dependendo dos reagentes que foram utilizados na síntese do material, exercendo a função de cátions de compensação, que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema (GRECCO e RANGEL, 2012). Para substituir esses cátions, ou seja, para que se forme um sítio ácido de Brønsted, utiliza-se geralmente um procedimento de troca iônica com uma solução aquosa de cloreto de amônio, seguido de lavagem, para a retirada do cloreto residual, e calcinação (MORENO e RAJAGOPAL, 2009). Na Figura II.24 é apresentado o esquema para geração de sítios ácidos de Brønsted na superfície zeolítica.

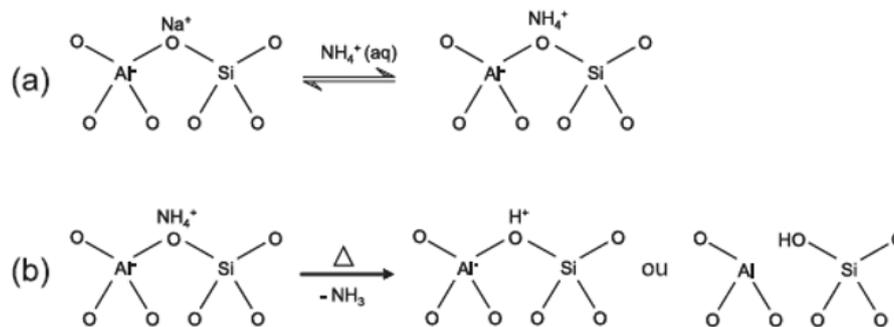


Figura II.24: Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted.

Fonte: Adaptado de Moreno e Rajagopal (2009).

Os sítios ácidos de Brønsted correspondem a uma ligação em ponte do grupo hidroxila, com o oxigênio conectado a um átomo de Si e um de Al. O átomo de O nesta situação possui uma coordenação tripla similar àquela presente no cátion hidrônio (H_3O^+), no qual os três ângulos H-O-H tendem a ser similares com valores em torno de 120° . A geometria preferencial para o grupo Si-O(H)-Al deveria envolver um estreitamento do ângulo Al-O-Si em relação ao sistema desprotonado, mas isto é impedido ou minimizado pelo ordenamento cristalino da zeólita. A acidez forte dos grupos hidroxilas em ponte pode, portanto, ser atribuída à coordenação tripla do átomo de oxigênio e às restrições geométricas impostas pela estrutura cristalina (BORONAT e CORMA, 2015).

Desta maneira, a geometria local do grupo Si-O(H)-Al parece ser um parâmetro importante na influência da acidez. Nas zeólitas com caráter fortemente ácido os ângulos dos grupos T-O-T são maiores do que nos materiais menos ácidos. A energia de desprotonação aumenta proporcionalmente com o ângulo Si-O-Al, sendo esta a energia necessária para separar um próton de uma distância finita do ânion resultante. Logo, a acidez de um sítio ácido de Brønsted é inversamente proporcional à força da ligação O-H (BORONAT e CORMA, 2015).

Sob altas temperaturas os prótons podem adquirir mobilidade e serem perdidos na forma de moléculas de água, seguida pela formação de sítios ácidos de Lewis devido à substituição isomórfica do Al pelo Si, como apresentado na Figura II.25.

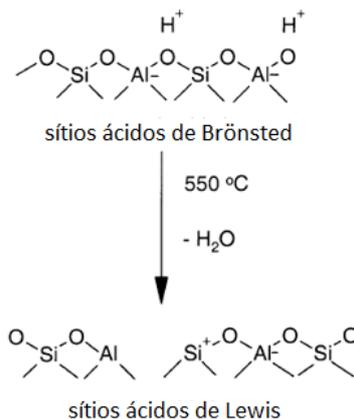


Figura II.25: Formação de sítios ácidos de Lewis em zeólitas.

Fonte: Adaptado de Stocker et al. (2005).

É evidente que a quantidade de sítios ácidos nas zeólitas está relacionada à razão Si/Al, ou seja, quanto menor esta relação, mais alumínio está presente na estrutura e maior a quantidade de cátions de compensação e o número de sítios ácidos, no caso de estar na forma protônica. No entanto, como a geração dos sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição isomórfica de cátions de cargas diferentes, quanto maior o número de átomos de alumínio, mais desbalanceada estará a rede zeolítica (MORENO e RAJAGOPAL, 2009). Assim, diminuindo-se a razão Si/Al da zeólita, a estrutura também se torna menos estável, podendo comprometer ou mesmo destruir o arranjo cristalino, além de influenciar a força ácida dos sítios presentes.

De fato, do ponto de vista do projeto dos catalisadores que utilizam zeólitas com sítios ácidos, no caso de elevadas quantidades de alumínio presentes nas amostras, nem todos os sítios ácidos possuem a mesma força ácida, pois esta característica depende do número de átomos de alumínio próximos ao átomo de alumínio que suporta o sítio ácido (PINE et al., 1984). Quanto mais isolado estiver o átomo trivalente, maior é a força ácida.

A partir da mudança da razão Si/Al da estrutura zeolítica, seja por meio de síntese ou por tratamentos pós síntese, é possível mudar não somente o número total mas, também, a densidade eletrônica das pontes dos grupos hidroxilas e, conseqüentemente, a força ácida dos sítios ácidos de Brønsted (BARTHOMIEUF, 1987). O controle destas características têm levado à formação de catalisadores bastante eficientes na indústria petroquímica (CORMA, 2003).

Para a incorporação e/ou adequação das espécies ácidas de Lewis ou de Brønsted, existe uma série de estratégias de síntese que podem ser desenvolvidas, como impregnação, deposição, precipitação, calcinação e redução, dentre outros. As variações

estruturais também são muito diversificadas e inúmeras espécies químicas podem ser incorporadas à superfície de um suporte, em composição, estados de oxidações e ambientes químicos variados (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Com o objetivo de avaliar a influência da acidez nos catalisadores, Bessel et al. (1993) mostraram que suportes zeolíticos ácidos possuem uma tendência a catalisar reações secundárias na SFT, a partir de produtos olefínicos primários. As reações secundárias incluem oligomerização, isomerização, craqueamento e transferência de hidrogênio, obtendo-se assim produtos mais ramificados e com um menor comprimento de cadeia em relação aos catalisadores que utilizam suportes com menor ou nenhuma acidez.

Neste mesmo contexto, Ravishankar et al. (2005) sintetizaram catalisadores de cobalto utilizando como suporte a MCM-22, por meio de impregnação úmida. A SFT foi realizada a 280 °C, 12,5 bar e $H_2/CO = 2$. Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Tabela II.7.

Tabela II.7: Avaliação catalítica dos catalisadores na SFT. Dados referentes ao período pseudo-estacionário.

Amostra [Si/Al]	Conversão de CO (%)	Distribuição de hidrocarbonetos (% m/m)				
		C ₁	C ₂ -C ₄	C ₂ /C ₃	C ₅₊	C ₅ -C ₉
Co10/MCM22[45]	18,3	40,4	41,4	0,96	18,2	18,2
Co10/MCM22[90]	16,3	28,3	45,6	1,28	24,5	19,9
Co10/MCM22[200]	21,7	21,2	37,6	0,69	40,2	35,8
Co5/MCM22[200]	9,7	23,8	39,7	0,72	35,9	32,9
Co2/MCM22[200]	4,5	20,3	36,9	0,70	42,2	35,4
Co10/SiO ₂	14,3	23,8	51,7	1,15	24,7	21,9

Fonte: Adaptado de Ravishankar et al. (2005).

Para todas as amostras sintetizadas houve baixa formação de CO₂, o que comprova que o catalisador possui baixa atividade na reação de *shift*. As amostras com menor razão Si/Al foram as que apresentaram a maior seletividade a metano. Este resultado demonstra que um aumento da quantidade de sítios ácidos do suporte provoca um aumento no craqueamento dos produtos e, conseqüentemente, uma menor seletividade a C₅₊. Sabe-se que a seletividade na SFT também depende do nível de conversão. É esperado um aumento na seletividade de compostos C₅₊ com o aumento da conversão de CO. No entanto, os resultados obtidos por Ravishankar et al. (2005) parecem ser independentes do nível de conversão e, também, do tamanho de partícula. O autor justifica o aumento da seletividade a compostos C₅₊ a propriedades particulares da estrutura do suporte relacionadas a seletividade de forma em conjunto com o metal

impregnado. Importante ressaltar que essas considerações devem ser vistas com ressalvas, já que os catalisadores analisados não apresentaram isoconversão.

Portanto, pode-se concluir que por meio dos sítios ácidos da superfície zeolítica é possível propiciar, na maioria das vezes, a ocorrência de reações secundárias, as quais podem ser desejáveis na obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação. A quantidade e tipo de sítios irá depender de características intrínsecas do suporte, das condições de reação e do tipo de fase metálica utilizada.

II.12. Considerações Finais

Apesar de haver vários estudos sobre a utilização de diferentes tipos de catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch, a grande maioria dos trabalhos têm como foco a produção de gasolina, diesel ou hidrocarbonetos líquidos (C_{5+}). Desta forma, é interessante avaliar o comportamento de catalisadores potenciais na síntese de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação (C_8-C_{16}) via processo GTL. Isto devido à demanda mundial do combustível que possui tendência a se tornar cada vez maior e, também, pela grande disponibilidade de gás natural no país e no mundo.

De acordo com o que foi apresentado, pode-se concluir que os suportes utilizados nos catalisadores para SFT exercem grande influência nos comprimentos de cadeia dos produtos formados. Isto ocorre devido ao fato da estrutura do suporte poder inibir ou direcionar a formação de determinados produtos. Neste caso, as zeólitas ZSM-5, ZSM-12 e MCM-22 possuem potencial significativo na obtenção de produtos na faixa do QAV. Além disso, a porosidade adicional no suporte pode potencializar a formação de uma determinada faixa de hidrocarbonetos. Esta porosidade é melhor obtida por meio de tratamento de dessilicalização quando os suportes zeolíticos apresentam razão Si/Al entre 25 e 50.

Outra importância da razão Si/Al no catalisador, principalmente na faixa de 15 a 200, se deve à presença de sítios ácidos, os quais podem favorecer reações secundárias que diminuem a formação de ceras e estreitam a distribuição de produtos aumentando o rendimento a determinada faixa de hidrocarbonetos. Além do mais, o processo Fischer-Tropsch a baixas temperaturas e pressões entre 1 e 20 bar se mostra mais adequado na obtenção de hidrocarbonetos C_8-C_{16} , que compõe o QAV.

Sendo assim, a utilização de suportes com características estruturais adequadas, presença de porosidade, razão Si/Al ótima e condições adequadas de operação se mostra

promissora para a obtenção de produtos com características próximas ao querosene de aviação por meio da Síntese de Fischer-Tropsch.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Síntese dos Catalisadores

III.1.1. Obtenção das estruturas zeolíticas

III.1.1.1. ZSM-5

A zeólita ZSM-5 de partida com razão Si/Al igual a 28 foi gentilmente doada pelo Cenpes/Petrobras.

Para obter a ZSM-5 na forma protonada foi realizada a troca iônica da amostra com cloreto de amônio (1 molL^{-1}) duas vezes, a temperatura ambiente, por 24 h, seguida de filtração, lavagem com excesso de água desionizada, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, secagem a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por 12 h, e calcinação a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em mufla, com rampa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, por 3 h.

III.1.1.2. Síntese da ZSM-12

A síntese da ZSM-12 foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Gopal et al. (2001). Para a síntese foi utilizado hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), como agente direcionador de estrutura, sílica coloidal (Ludox), como fonte de sílica, e aluminato de sódio, como fonte de alumínio. A preparação do gel de síntese ocorreu por meio da diluição do TEOH e do aluminato de sódio em água, seguida de posterior adição da fonte de sílica, sob agitação, até o meio se tornar uniforme. A composição do gel resultante foi a seguinte:



O gel foi transferido para autoclaves de aço inox revestidas internamente com Teflon®, para que ocorresse a cristalização, sob pressão autógena e condições estáticas a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, por 5,5 dias. O produto foi recuperado por filtração, lavado com água desionizada

e seco a 100 °C, por 12 h. O agente direcionador de estrutura foi removido por meio de calcinação a 520 °C em mufla por 4 h, utilizando rampa de aquecimento de 1 °Cmin⁻¹. Para obter a ZSM-12 na forma protonada foi realizada a troca iônica da amostra com cloreto de amônio (1 molL⁻¹) duas vezes, a temperatura ambiente, por 24 h, seguida de filtração, lavagem com excesso de água desionizada, a 80 °C, secagem a 100 °C, por 12 h, e calcinação a 550 °C em mufla, com rampa de aquecimento de 1 °Cmin⁻¹, por 3 h.

III.1.1.3. Síntese da MCM-22

A MCM-22 foi sintetizada de acordo com procedimento descrito por Corma et al. (1995a). Assim, hexametilenoimina (HMI) foi utilizada como agente direcionador de estrutura, aluminato de sódio como fonte de alumínio e sílica Aerosil 200 como fonte de sílica. Para a formação do gel de síntese, aluminato de sódio e hidróxido de sódio foram dissolvidos numa determinada quantidade de água. A esta solução foi adicionada a hexametilenoimina e a sílica Aerosil 200, sob vigorosa agitação, a qual foi mantida por aproximadamente 30 minutos. O gel de síntese resultou na seguinte composição molar:



O gel foi transferido para autoclaves de aço inox revestidas internamente com Teflon, para que ocorresse a cristalização, sob rotação de aproximadamente 200 rpm, a 150 °C, por 7 dias. O produto foi recuperado por filtração, lavado com água desionizada e seco a 100 °C, por uma noite. O agente direcionador de estrutura foi removido por meio de calcinação a 580 °C em mufla, com rampa de aquecimento de 1 °Cmin⁻¹, por 3 h. Para obter a MCM-22 na forma protonada foi realizada a troca iônica da amostra com cloreto de amônio (1 molL⁻¹) duas vezes, a temperatura ambiente, por 24 h, seguida de filtração, lavagem com excesso de água desionizada, a 80 °C, secagem a 100°C, por 12 h, e calcinação a 550 °C em mufla, com rampa de aquecimento de 1 °Cmin⁻¹, por 3h.

III.1.2. Dessilicalização das Zeólitas

A dessilicalização foi realizada de acordo com procedimento proposto por Sartipi et al. (2013c), com o objetivo de inserir porosidade adicional nos suportes. O tratamento

consistiu em agitar uma determinada quantidade de zeólita numa solução de hidróxido de sódio ($V_{\text{solução alcalina}}/\text{massa}_{\text{zeólita}} = 30 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) em temperatura específica, durante um determinado intervalo. Em seguida, o sistema foi resfriado em um banho com gelo e, posteriormente, filtrado a vácuo ou centrifugado em vários ciclos até pH neutro, para que ocorresse a separação da zeólita da solução. A remoção dos traços de sódio foi realizada por meio de troca iônica com solução de cloreto de amônio ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. O material tratado foi mantido em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por 12 h, e posteriormente calcinado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em mufla, utilizando rampa de $1 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, por 5 h.

Na Tabela III.1 são mostradas as condições utilizadas para a dessilicalização de cada estrutura.

Tabela III.1: Condições utilizadas na dessilicalização das zeólitas.

Zeólita	NaOH (molL^{-1})	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (min)
H-ZSM-5(D1)	0,1	50	30
H-ZSM-5(D2)	0,2	70	30
H-ZSM-5(D3)	0,2	85	30
H-ZSM-12(D1)	0,1	50	30
H-ZSM-12(D2)	0,2	70	30
H-MCM-22(D1)	0,2	70	30

III.1.3. Impregnação do Cobalto

Uma forma de se avaliar a influência da estrutura do suporte na Síntese de Fischer-Tropsch seria por meio da inserção dos sítios ativos na superfície interna e externa do suporte, separadamente. Dessa forma, seria possível avaliar o quanto a estrutura zeolítica pode influenciar na seletividade dos produtos, além de poder avaliar também o percentual de influência da área externa e diferentes porosidades no catalisador. A literatura mostra que este tipo de impregnação é realizado em nanotubos de carbono, na grande maioria dos casos, ou em zeólitas que apresentem supercavidades (DONGIL et al., 2016; MA et al., 2013; XIE et al., 2012; TESSONIER et al., 2009; WANG et al., 2008; LI e GATES, 2003). A partir do método de impregnação proposto por Tessonier et al. (2009) para a impregnação externa e interna em nanotubos de carbono, foram realizadas adaptações para que a impregnação fosse realizada da mesma maneira em zeólitas. O teor de cobalto a se impregnado foi relativamente baixo (5% m/m) com o intuito de garantir que não

houvesse aglomerações da fase metálica após a impregnação, principalmente na superfície externa. A descrição de cada método é mostrada a seguir.

III.1.3.1. Impregnação da fase ativa na superfície interna das zeólitas

Preparou-se uma solução do sal contendo nitrato de cobalto e etanol. A escolha do solvente ocorreu devido ao seu baixo valor de tensão superficial, facilitando assim a entrada da solução no interior dos poros, independente do diâmetro. A quantidade de solução impregnada na zeólita foi menor do que o volume total (aproximadamente 2/3 do volume total de poros), isto se deve ao fato de no volume total estarem incluídos os volumes de poros decorrentes da formação de aglomerados e/ou agregados. Usando um volume mais baixo que o volume total de poros, juntamente com uma adição lenta da solução, o preenchimento dos poros intrapartícula foi favorecido ao invés dos poros interpartícula, decorrente da formação dos aglomerados e responsáveis em parte pela superfície externa da estrutura. Após a impregnação, a amostra foi seca por uma noite a temperatura ambiente. Esta etapa foi realizada quantas vezes fosse necessário para se alcançar a quantidade de fase ativa desejada no catalisador. Em seguida, adicionou-se água (aproximadamente metade do volume total de poros) com o objetivo de proteger a superfície externa da deposição do metal, devido a sua maior energia de interface líquido/sólido em relação aos solventes orgânicos. Dessa forma, a fase aquosa permaneceu na parte externa da estrutura e substituiu a fina camada de solução etanólica presente. As amostras foram secas a temperatura ambiente, por 12 h, e em seguida a 50 °C, por 10 horas, para remover o etanol remanescente. Por fim, foi realizada a calcinação em mufla a 350 °C por 2 horas, com rampa de 1 °Cmin⁻¹. Foi utilizada uma temperatura de calcinação relativamente baixa para minimizar a migração de espécies de cobalto durante a etapa de decomposição do sal.

III.1.3.2. Impregnação da fase ativa na superfície externa das zeólitas

Impregnou-se na zeólita uma quantidade de um solvente com baixa tensão superficial, com o objetivo de proteger sua estrutura interna da fase ativa e preencher o interior dos poros facilmente. O solvente escolhido neste caso foi o octano. A quantidade anteriormente mencionada correspondeu ao volume de poros total da zeólita, já que solventes frequentemente possuem elevada pressão de vapor e, conseqüentemente, uma

rápida evaporação. Por esse motivo, nesta etapa o solvente foi colocado em excesso, para garantir o completo enchimento dos poros intrapartícula e protegê-los da deposição do metal. Em seguida, uma solução aquosa (aproximadamente 2/3 do volume total de poros) contendo o metal ativo foi adicionada. Neste caso a água foi escolhida por proporcionar à solução uma maior energia de interface líquido/sólido, para que não ocorresse a penetração da mesma no interior da estrutura. Assim, os canais das zeólitas ficaram protegidos e só ocorreu a impregnação da solução metálica na superfície externa. As amostras foram secas a temperatura ambiente, por uma noite, e em seguida a 50 °C por 10 horas para remover o octano remanescente. Por fim, foi realizada a calcinação em mufla a 350 °C, por 2 horas. Foi utilizada uma temperatura de calcinação relativamente baixa, para minimizar a migração de espécies de cobalto durante a etapa de decomposição. É importante ressaltar que o solvente no interior dos poros zeolíticos possuía temperatura de ebulição relativamente maior em relação a água (utilizada na superfície externa). Isto foi necessário para que, durante a etapa de secagem, ficasse garantido que a solução aquosa iria evaporar primeiro que o solvente no interior dos poros e não ocorreria migração da fase ativa presente na superfície externa para superfície interna da zeólita.

Na Tabela III.2 são mostrados os catalisadores sintetizados no presente trabalho.

Tabela III.2: Catalisadores sintetizados.

Impregnação inside (superfície interna)	Impregnação outside (superfície externa)
Co/H-ZSM-5(in)	Co/H-ZSM-5(out)
Co/H-ZSM-5(D1/in)	Co/H-ZSM-5(D1/out)
Co/H-ZSM-5(D2/in)	Co/H-ZSM-5(D2/out)
Co/H-ZSM-5(D3/in)	Co/H-ZSM-5(D3/out)
Co/H-ZSM-12(in)	Co/H-ZSM-12(out)
Co/H-ZSM-12(D1/in)	Co/H-ZSM-12(D1/out)
Co/H-ZSM-12(D2/in)	Co/H-ZSM-12(D2/out)
Co/H-MCM-22(in)	Co/H-MCM-22(out)

III.3. Caracterização dos Catalisadores

III.3.1. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

Os teores de cobalto efetivamente incorporados nos suportes foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica. As análises foram realizadas para as amostras contendo cobalto, utilizando um equipamento Varian 50B, disponível no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). Já os teores de silício e alumínio nas zeólitas, antes e após o tratamento de dessilicalização, foram realizadas em um equipamento Varian GTA 120, disponível no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP/UEM).

Antes da leitura por EAA, foi necessário realizar a abertura da amostra, da seguinte forma: aproximadamente 0,2 g da amostra foi digerida com 0,5 mL de água régia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ a 1:3) e 3,0 mL de ácido fluorídrico, sendo a suspensão aquecida até a solução se tornar límpida. O material foi resfriado e, em seguida, foram adicionados 10 mL de água, 5,0 mL de H_3BO_3 a 4 % e 1,0 mL de ácido clorídrico. Após novo aquecimento, a solução foi resfriada, transferida e diluída em balões volumétricos de 100 mL. As soluções foram então imediatamente armazenadas em sacos plásticos antes das análises para evitar o risco de contaminação.

III.3.2. Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX em alto ângulo das amostras foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM), utilizando-se um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com um tubo de cobre e filtro de níquel, radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($1,54\text{\AA}$), velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{min}^{-1}$ de 5 a $60^\circ 2\theta$, 40 kV e 30 mA. As fendas utilizadas foram de $0,5^\circ$ (divergência), $0,5^\circ$ (espalhamento) e de 0,30 mm (recepção).

Os picos foram identificados por comparação com fichas PCPDFWIN, com o auxílio do pacote computacional PCPDFWIN v. 2.3 e, também, com fichas JCPDS, com o auxílio do pacote computacional X'Pert HighScore 2.1b (PANalytical B.V.).

O percentual de cristalinidade foi determinado por meio da soma das áreas dos picos escolhidos para o material dessilicalizado, dividido pela soma das áreas dos mesmos picos da amostra padrão, a qual assume-se ser 100% cristalina, conforme apresentado na equação (14):

$$\% \text{cristalinidade} = \frac{\sum \text{área dos picos (amostra dessilicalizada)}}{\sum \text{área dos picos (amostra padrão)}} \quad (14)$$

Considerou-se neste trabalho a soma das áreas dos picos dos difratogramas entre os ângulos de difração (2Θ) de 22 a 24°, no caso da H-ZSM-5; de 20 a 25°, no caso da H-ZSM-12; e de 20 a 30°, no caso da H-MCM-22.

III.3.3. Análise por Fisissorção de N₂

As análises de fisissorção de N₂ foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM), em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Antes da análise, aproximadamente 100 mg de cada amostra foram submetidas a um pré-tratamento, sendo as zeólitas ativadas a 200 °C, sob vácuo, durante 12 horas, com o intuito de garantir a secagem completa. As isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio foram realizadas a temperatura do N₂ líquido (-196 °C). A área específica total das amostras foi calculada pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938) e o volume, área e tamanho de mesoporos pelo método BJH (BARRETT et al., 1951). O volume total de poros foi calculado a partir do volume de N₂ adsorvido a pressões relativas em torno de 0,99. O volume e área de microporos para as zeólitas foi calculado pelo método *t*-plot (BOER et al., 1966).

III.3.4. Dessorção de NH₃ a Temperatura Programada (DTP/NH₃)

As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UEM, utilizando-se um equipamento ChemBet 3000 da Quantachrome. A técnica foi utilizada para obtenção de informações sobre a quantidade total e distribuição de força dos sítios ácidos das zeólitas.

Antes da dessorção da amônia, aproximadamente 100 mg de amostra foram pré-tratadas a 300 °C e 500 °C por 1 h, com rampa de 10 °C.min⁻¹, sob uma corrente de 90 mLmin⁻¹ de N₂. Posteriormente o reator foi resfriado até 100 °C e a amostra foi saturada com corrente de 75 mLmin⁻¹ de 5 % de NH₃ em He, por 30 minutos, seguido de uma corrente de 90 mLmin⁻¹ de N₂, por 2 horas, para remover o excesso de amônia fracamente adsorvida no suporte. Logo depois, a amônia adsorvida foi dessorvida pelo aquecimento da amostra, sob uma vazão de 90 mLmin⁻¹ de N₂, da temperatura de 100 até 700 °C, com rampa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹.

As propriedades ácidas das zeólitas foram analisadas por método de deconvolução dos perfis de dessorção com auxílio do *software Origin Pro 8.5.1*, e a quantidade de sítios ácidos foi obtida pela integração das respectivas curvas.

III.3.5. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (EITF)

As análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP/UEM), usando um espectrofotômetro Thermo Nicolet 360. Esta técnica teve como objetivo identificar a natureza dos sítios ácidos e grupos funcionais nos catalisadores, além de identificar as características estruturais dos suportes zeolíticos preparados. Foi utilizada em algumas amostras a adsorção da molécula de piridina como molécula sonda. A interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis gera espécies com frequências de vibração características, que são correlacionadas à presença nas amostras desses sítios. Para todas as análises foi utilizado KBr como agente dispersante. A preparação das partilhas foi feita misturando-se 199 mg de KBr com aproximadamente 1 mg de cada amostra, em um almofariz, até a mistura se tornar homogênea. Em seguida, o pó foi pressurizado até a formação de pastilhas translúcidas, em uma miniprensa hidráulica Pike, apresentando tamanho e espessura adequados para utilização no equipamento. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

III.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada nos suportes com o intuito de visualizar a morfologia, contorno e tamanho dos grãos das estruturas zeolíticas. As imagens foram obtidas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), utilizando-se um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550. Previamente à obtenção das imagens, as amostras foram aderidas em porta-amostra de alumínio utilizando uma fita adesiva dupla-face condutora. Em seguida, as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro pelo processo de metalização por *sputtering*, com objetivo de propiciar condutividade elétrica ao material. Em seguida o porta-amostra com as zeólitas foi inserido no microscópio para obtenção das respectivas imagens.

III.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas nas zeólitas e nos catalisadores após a impregnação do cobalto. Foram observados os arranjos das estruturas zeolíticas e os formatos, tamanhos, estrutura cristalina e localização das partículas metálicas nos catalisadores. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-1400 disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM).

Para a análise foi preparada uma pequena quantidade de suspensão da zeólita e do catalisador em álcool isopropílico. Após o preparo, a suspensão permaneceu por cerca de uma hora num aparelho de ultrassom para que ocorresse a máxima dispersão das partículas no meio. Logo após, uma gota da solução foi depositada cuidadosamente sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro e 200 mesh) recoberta com um filme de carbono localizada sobre uma placa de Petri. As grades preparadas para análise secaram durante uma noite, a temperatura ambiente, e posteriormente foram inseridas no microscópio para se obter as imagens.

III.3.8. Redução a Temperatura Programada (RTP)

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), do Departamento de Engenharia Química da UEM, em um equipamento AutoChem II Chemisorption Analyser da Micromeritics. A técnica foi utilizada para a verificação do perfil e da porcentagem de redução da fase metálica e suas interações com as estruturas dos suportes. Esta análise foi realizada em todas as amostras após a impregnação, para a verificar a presença de espécies não reduzidas.

Aproximadamente 100 mg de amostra foi pré-tratada em um reator de quartzo, com uma vazão de gás contendo Ar (50 mLmin^{-1}) a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h. Em seguida, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente sob o mesmo fluxo de Ar. Posteriormente, uma mistura de 10 % de H_2 em A (50 mLmin^{-1}) foi introduzida no sistema e a temperatura foi aumentada até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

III.4. Avaliação Catalítica frente à Síntese de Fischer-Tropsch

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de bancada disponível no Núcleo de Catálise vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ). A unidade consiste em um reator de inonel, um banho termostático, dois fornos resistivos, controladores/programadores de temperatura, termopar para monitorar a temperatura do reator, linhas e válvulas. Há também um cromatógrafo acoplado em linha e um computador para aquisição e análise de dados. A representação esquemática da unidade catalítica pode ser vista na Figura III.1.

Antes da reação propriamente dita, todos os catalisadores foram ativados com hidrogênio puro (50 mL min^{-1}) e rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $365 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas. Após a redução, o sistema foi resfriado até $210 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de H_2 . Assim, ao atingir a temperatura de $210 \text{ }^\circ\text{C}$, a amostra foi purgada sob atmosfera inerte (He , 50 mL min^{-1}), por 30 minutos.

As condições de reação utilizadas para avaliação dos catalisadores foram:

Temperatura: $210 \text{ }^\circ\text{C}$;

Pressão: 20 atm;

Razão H_2/CO : 2,0;

Vazão de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{N}_2$: 30 mL min^{-1} (N_2 é utilizado como padrão interno)

Tempo inicial de reação: 0,1 h;

Tempo de amostragem: 24 h;

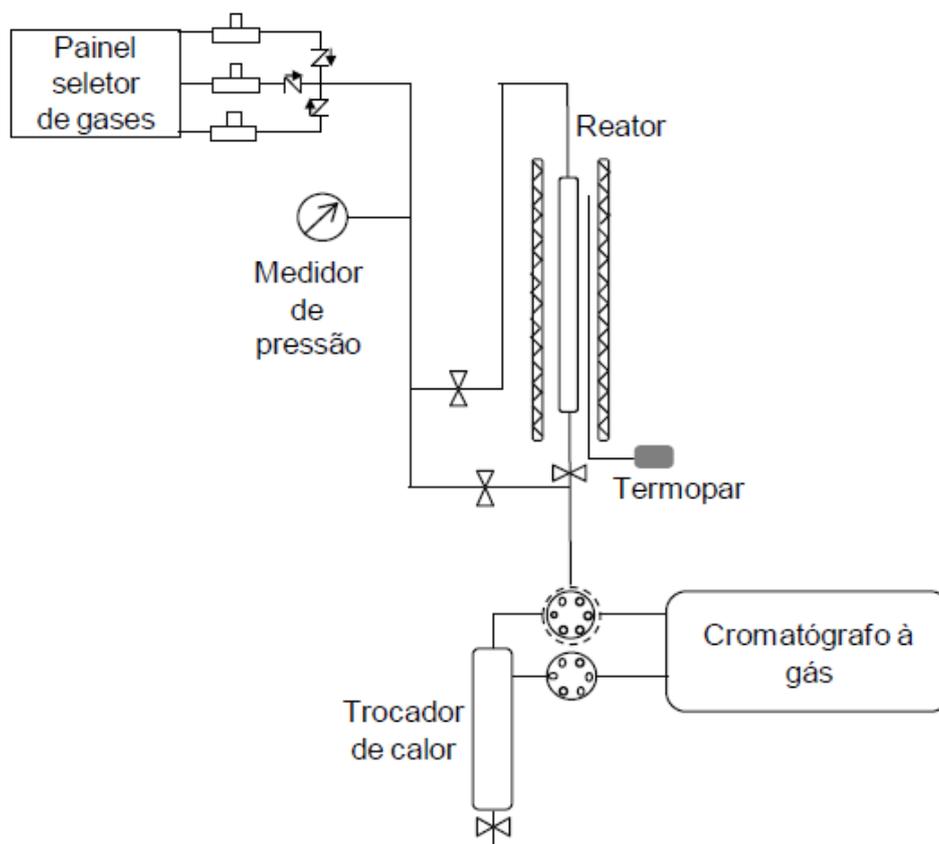


Figura III.1. Representação esquemática da unidade experimental onde foram conduzidos os testes de avaliação catalítica na Síntese de Fischer-Tropsch.

Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo a gás, acoplado em linha, com detectores de ionização de chama FID e BID. A conversão de CO calculada por meio de medidas contínuas, utilizando detector de plasma de He e utilizando N₂ como padrão interno. O acompanhamento da formação de produtos foi realizado por análises em detector de ionização de chama.

Para o cálculo das conversões, foi utilizado padrão interno para conhecer a quantidade de hidrocarbonetos líquidos e gasosos produzidos durante a reação.

Já as seletividades mássicas aos diferentes produtos (*i*) da Síntese de Fischer-Tropsch foram calculadas a partir das seguintes relações:

$$Area_i \% = \frac{Area_i}{Area_{total}} \times 100 \quad (15)$$

$$Vaz\tilde{a}o_i = \frac{Area_i \%}{100} \times HC_{vaz\tilde{a}o}^{Gas} \quad (16)$$

$$Seletividade_i = \frac{Vaz\tilde{a}o_i}{totalHC_{vaz\tilde{a}o}} \times 100 \quad (17)$$

($Area_i$ e $Area_{total}$ se referem às áreas obtidas nos cromatogramas)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Zeólitas

IV.1.1. Difração de Raios X

Os suportes sintetizados e dessilicalizados foram caracterizados por meio de análise de Difração de Raios X conforme apresentado nas Figuras IV.1, IV.2 e IV.3. Esta técnica é a mais indicada na identificação de fases cristalinas, pois nestes tipos de estruturas os átomos se ordenam em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de ondas dos Raios X. Comparando o difratograma da zeólita H-ZSM-5 mostrado na Figura IV.1 com outros padrões disponíveis na literatura (MARTÍNEZ et al., 2008; GROEN et al., 2004b) é possível afirmar que o material corresponde a uma zeólita H-ZSM-5 com elevada cristalinidade e sem a presença de fases indesejáveis. A mesma conclusão pode ser alcançada a partir dos difratogramas da zeólita H-ZSM-12, apresentados na Figura IV.2 (CARVALHO e URQUIETA-GONZALEZ, 2015; ARAUJO et al., 2005; CEJKA et al., 2002; GOPAL et al., 2001; ERNST et al., 1987).

Na Figura IV.3 é mostrado o difratograma da zeólita H-MCM-22 sintetizada. O difratograma está mais uma vez em concordância com aqueles relatados pela literatura para essa estrutura (GARCÍA-TRENCO et al., 2013; MARTÍNEZ et al., 2008; RAVISHANKAR et al., 2005; PERGHER et al., 2003; CORMA et al., 1995a) e pode ser considerado característico de uma zeólita H-MCM-22 altamente cristalina.

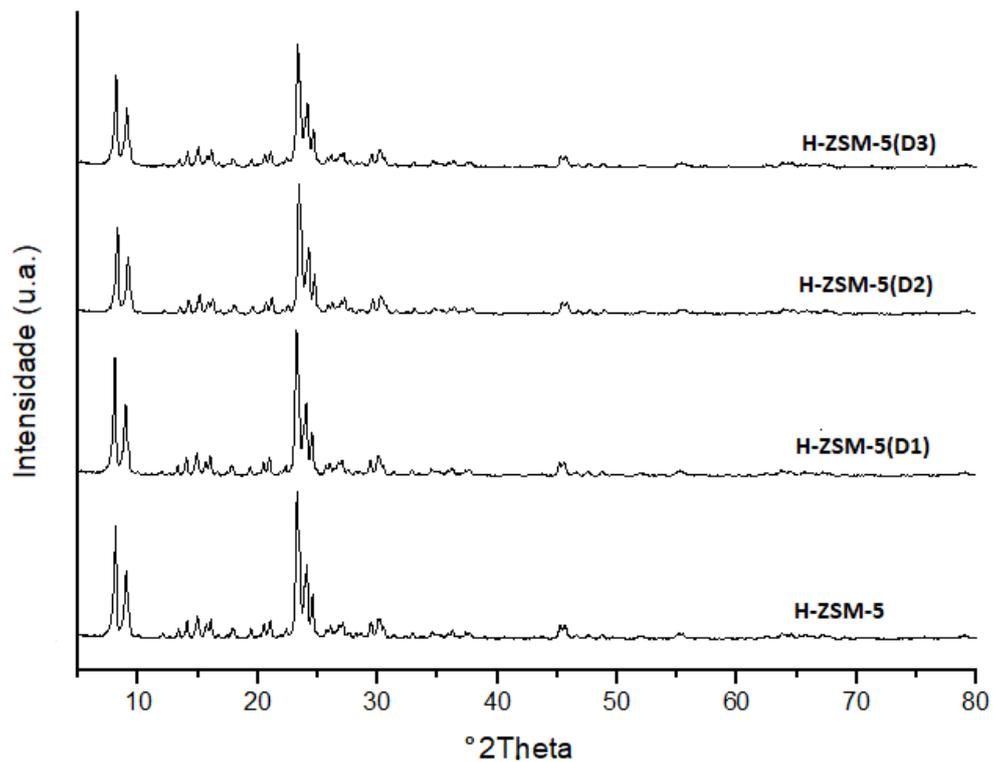


Figura IV.1: Difrações de Raios X das zeólitas H-ZSM-5 antes e após tratamentos de dessilicalização (D1, D2 e D3).

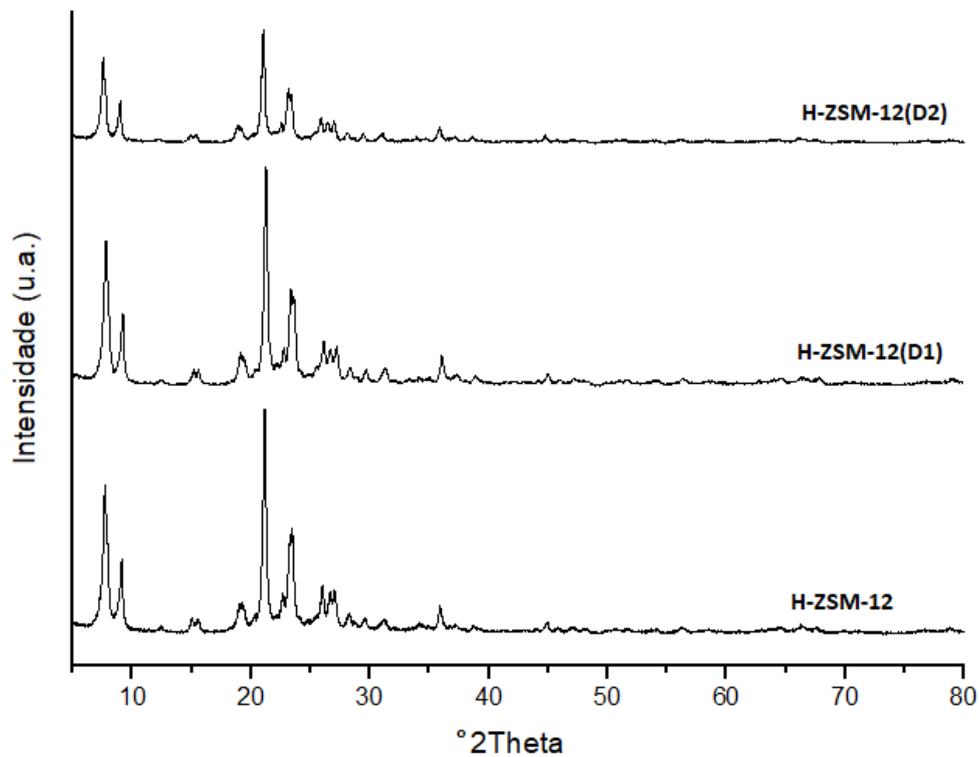


Figura IV.2: Difrações de Raios X das zeólitas H-ZSM-12 antes e após tratamentos de dessilicalização (D1 e D2).

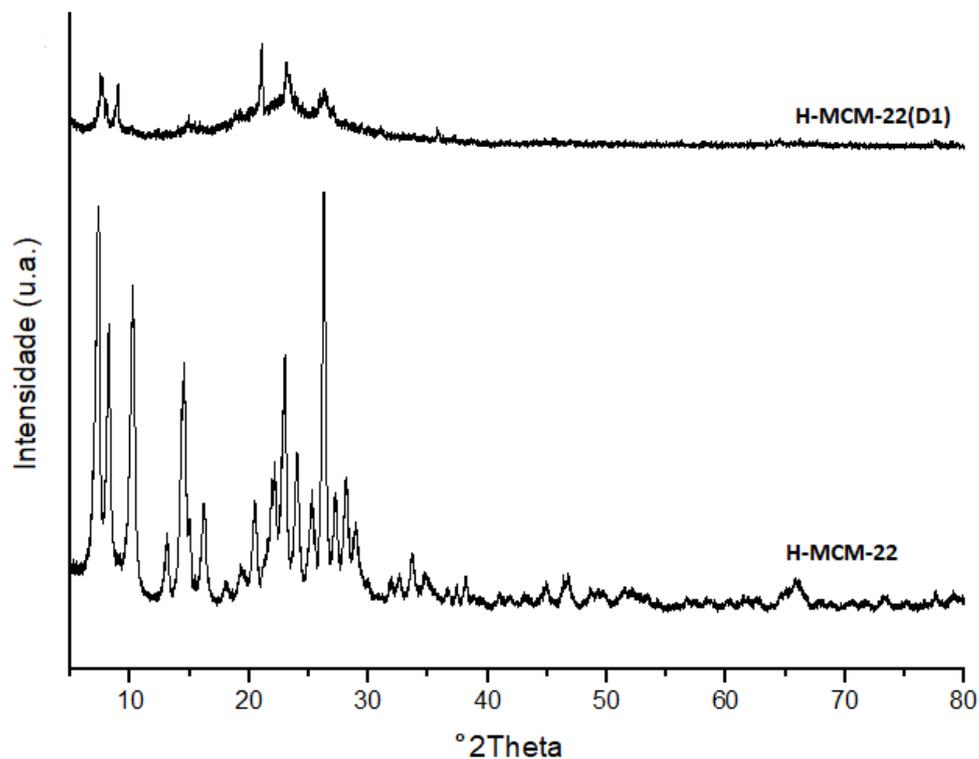


Figura IV.3: Difrações de Raios X da zeólita H-MCM-22.

No entanto, a partir dos padrões de difração de raios X mostrados nas Figuras IV.1, IV.2 e IV.3 é possível observar que após o tratamento de dessilicalização todas as zeólitas apresentaram diminuição na intensidade dos picos característicos e, conseqüentemente, perda de cristalinidade, conforme já havia sido relatado na literatura (GARCÍA et al., 2016). Quanto mais severas foram as condições do tratamento de dessilicalização, menores as intensidades dos picos característicos em relação à amostra base. A variação da cristalinidade das zeólitas antes e após a dessilicalização são apresentadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Cristalinidade das zeólitas antes e após os tratamentos de dessilicalização.

Zeólita	Cristalinidade (%)
H-ZSM-5	100
H-ZSM-5(D1)	99,4
H-ZSM-5(D2)	89,0
H-ZSM-5(D3)	84,0
H-ZSM-12	100
H-ZSM-12(D1)	97,2
H-ZSM-12(D2)	50,6
H-MCM-22	100
H-MCM-22(D1)	19,0

A diminuição da cristalinidade das zeólitas após a dessilicalização ocorre devido à remoção de silício das estruturas, o que leva a um desordenamento do arranjo estrutural, ou colapso parcial da estrutura nas regiões dessilicalizadas (GROEN et al., 2004b). Isto ocorre de forma mais severa para a H-MCM-22 (MOKRZYCKI e SULIKOWSKI, 2008), enquanto que para as outras estruturas o processo ocorre de forma mais amena. O fato das zeólitas H-ZSM-5 e H-ZSM-12 terem apresentado a menor perda de cristalinidade após os tratamentos confirma a elevada estabilidade das zeólitas pentasil.

IV.1.2. Espectrometria de Absorção Atômica

As razões Si/Al presentes nas zeólitas de partida e após a dessilicalização são apresentadas na Tabela IV.2. Todas as estruturas se encontravam no intervalo de razão Si/Al ótima (entre 25 e 50, aproximadamente) considerada para o tratamento de dessilicalização (GROEN et al., 2004a). Após o tratamento houve uma diminuição da razão Si/Al em todas as estruturas, devido à extração seletiva do silício, conforme já era esperado.

Cabe ressaltar aqui que foi realizada a tentativa de sintetizar a estrutura da zeólita H-ZSM-12 em uma razão Si/Al igual a 25. No entanto, obteve-se apenas a estrutura da zeólita H-ZSM-5 nesta situação. Isto ocorre pois existe um valor mínimo de razão Si/Al (aproximadamente 30) no qual a ZSM-12 pode ser sintetizada (ARAÚJO et al., 2005; CEJKA et al., 2002; GOPAL et al., 2001). Se o gel de síntese contiver elevadas

quantidades de alumínio, outras impurezas ou até mesmo fases zeolíticas podem ser formadas no meio.

Tabela IV.2. Razão Si/Al das zeólitas.

Zeólita	Si/Al
H-ZSM-5	28
H-ZSM-5(D1)	25
H-ZSM-5(D2)	23
H-ZSM-5(D3)	20
H-ZSM-12	56
H-ZSM-12(D1)	46
H-ZSM-12(D2)	37
H-MCM-22	25
H-MCM-22(D1)	7

Além disso, Wei e Smirniotis (2006) mostraram que para a ZSM-12 a razão Si/Al entre 31 e 58 é a ideal para o desenvolvimento de mesoporosidade intracristalina uniforme por meio de dessilicalização e simultânea preservação dos sítios ácidos, o que está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho para esta estrutura.

IV.1.3. Fisissorção de N₂

Nas Figuras IV.4 a IV.9 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das zeólitas de partida e após a dessilicalização. Todas as zeólitas possuem isotermas do tipo I (Figuras IV.4, IV.5 e IV.6), características de materiais microporosos. Neste caso, a adsorção ocorre a pressões relativas bastante baixas, devido à interação das paredes dos poros com o adsorvato. O enchimento completo dos microporos geralmente requer pressões relativas baixas (<0,3), por causa da maior interação entre as moléculas adsorvidas. No entanto, a presença de histerese sugere a presença de mesoporos (GIANETO, 1990; LEOFANTI et al., 1998).

A dessorção do adsorvato, depois que a saturação é completada, é o processo oposto ao da adsorção. No entanto, a dessorção nos mesoporos geralmente ocorre a pressões relativas mais baixas, dependendo do tipo de mesoporo formado, do que àquelas em que ocorre a condensação capilar, originando assim uma histerese. Como pode ser

observado, nas Figuras IV.4, IV.5 e IV.6, as isotermas apresentadas são do tipo I, o que indica predominância de microporos, porém, pode-se afirmar que há presença de mesoporos gerados devido à dessilicalização das estruturas. Além disso, as elevadas quantidades de nitrogênio adsorvido a baixas pressões relativas em todas as isotermas, também confirma o caráter predominantemente microporoso das estruturas.

As isotermas das zeólitas H-ZSM-5 apresentam histerese do tipo H4 e a zeólita H-ZSM-12 e H-MCM-22 apresentam histerese do tipo H3. Essas histereses caracterizam sólidos formados por agregados ou aglomerados de partículas formando poros tipo fenda com tamanho e formato uniforme (tipo H4) ou não uniforme (tipo H3).

Na Figura IV.4 observa-se um degrau em torno de $P/P_0=0,45$ no ramo da dessorção para a amostra H-ZSM-5. Este comportamento é típico do fenômeno de cavitação, indicando que alguns dos mesoporos estão conectados à superfície do cristal via restrições. Porém, após a dessilicalização este comportamento não mais ocorre em algumas amostras, conforme pode ser observado nas zeólitas H-ZSM-5(D1) e H-ZSM-5(D2).

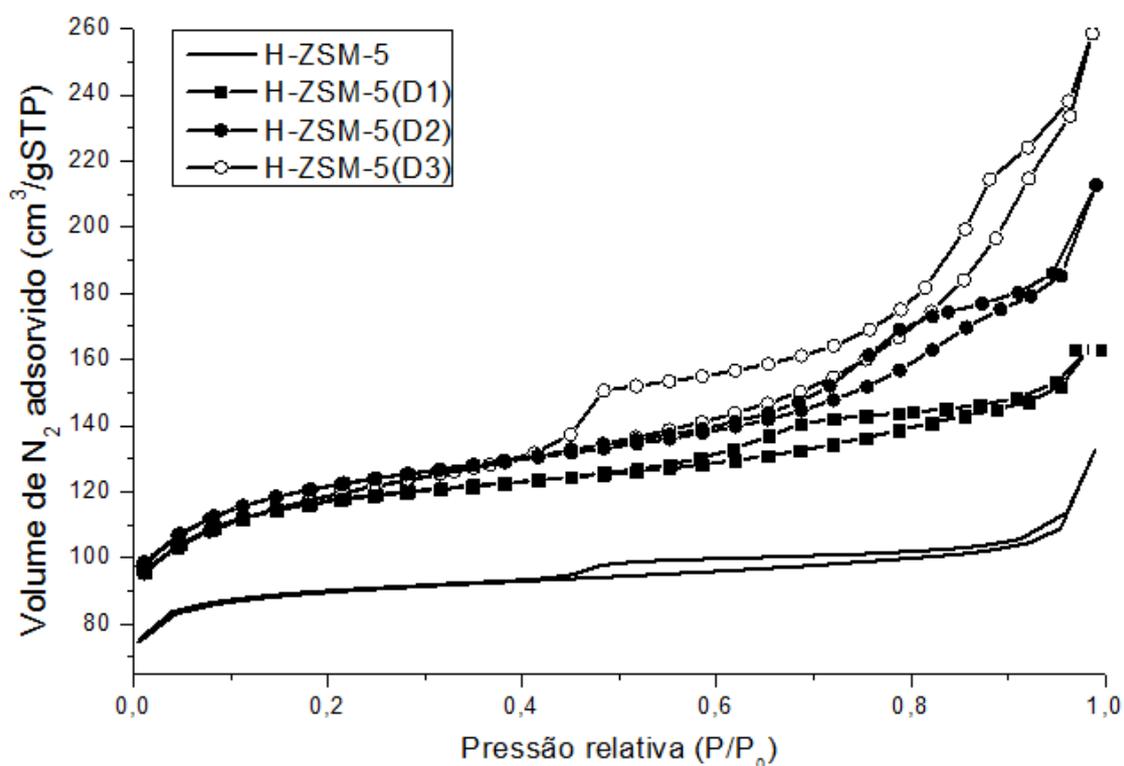


Figura IV.4: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 das zeólitas H-ZSM-5, H-ZSM-5(D1), H-ZSM-5(D2) e H-ZSM-5(D3).

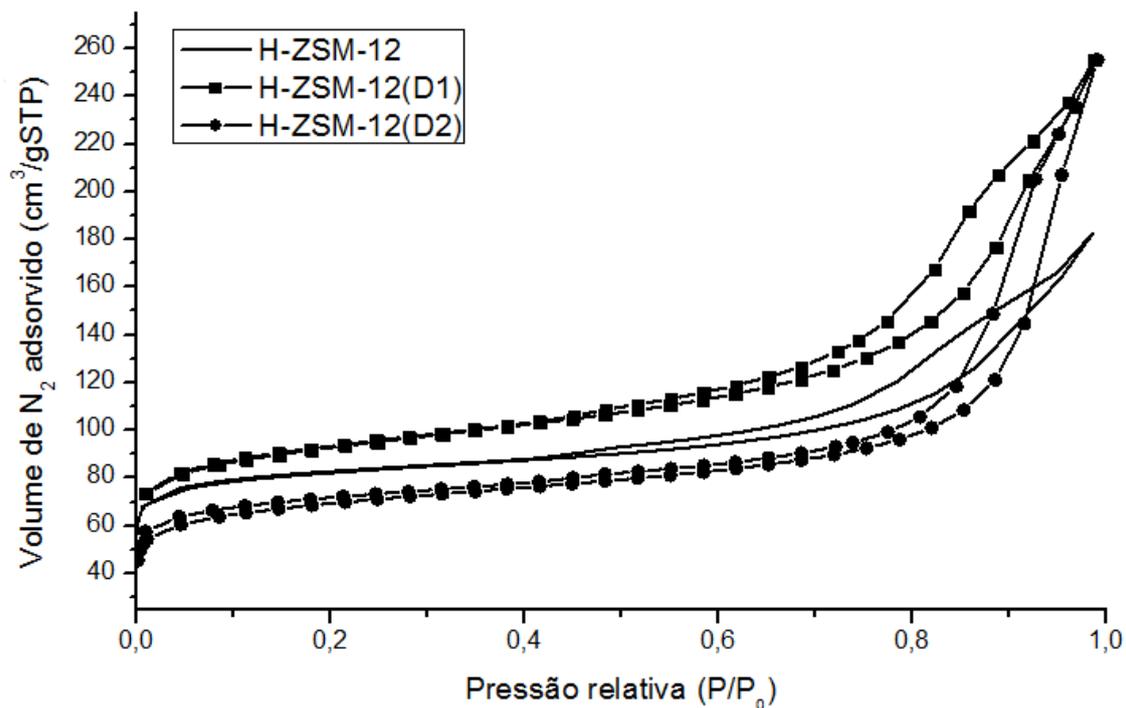


Figura IV.5: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 das zeólitas H-ZSM-12, H-ZSM-12(D1) e H-ZSM-12(D2).

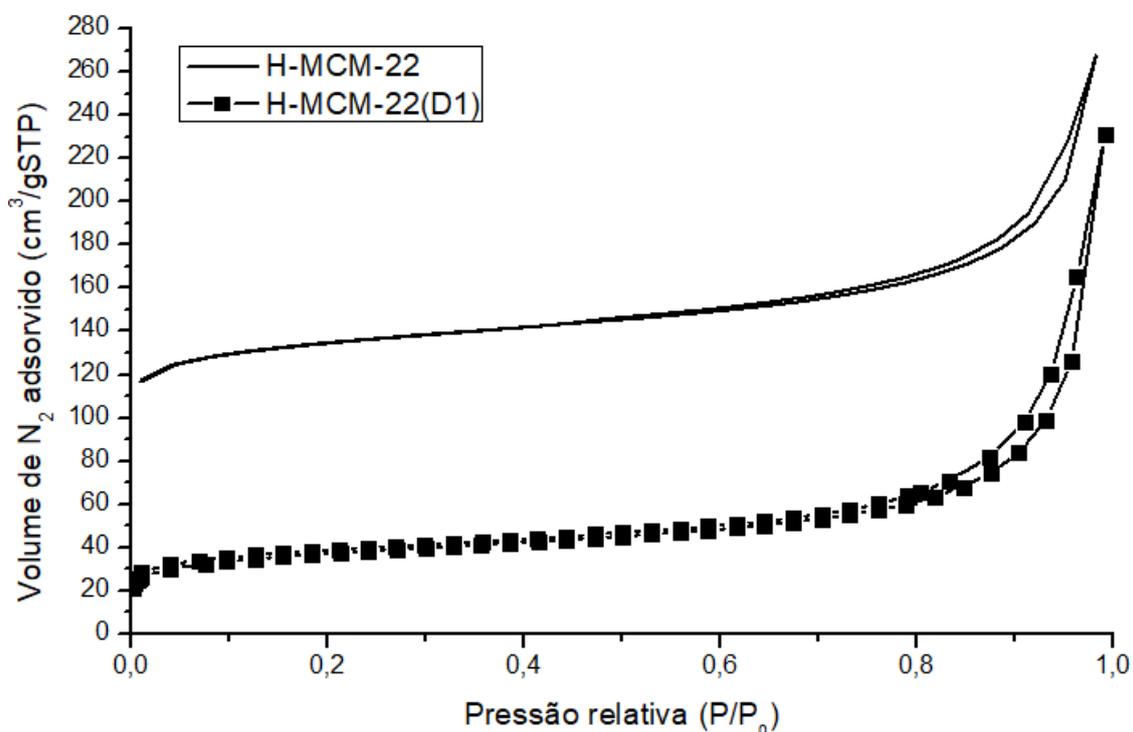


Figura IV.6: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 da zeólita H-MCM-22 e H-MCM-22(D1).

Após a dessilicalização as zeólitas continuaram apresentando a isoterma do tipo I, característica de materiais microporosos, e histerese do tipo H3 ou H4 (Figuras IV.4, IV.5

e IV.6). Já a formação de mesoporos, devido ao processo de dessilicalização, pôde ser confirmada pela distribuição de tamanho de poros apresentada nas Figuras IV.7, IV.8 e IV.9. Isto sugere que houve a inserção de porosidade adicional nos suportes, principalmente na faixa de mesoporos (20 a 500Å). No entanto, cabe ressaltar, que a maior parte do material ainda possui características microporosas, conforme discutido anteriormente.

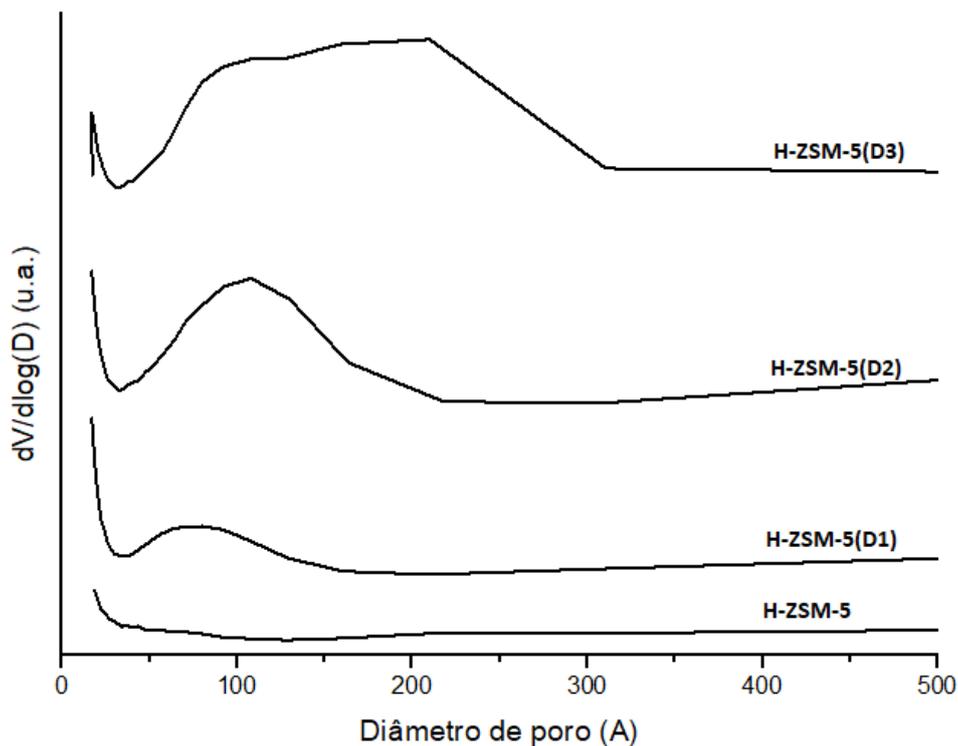


Figura IV.7: Distribuição de tamanho de mesoporos das zeólitas H-ZSM-5 antes e após a dessilicalização obtida pelo método BJH.

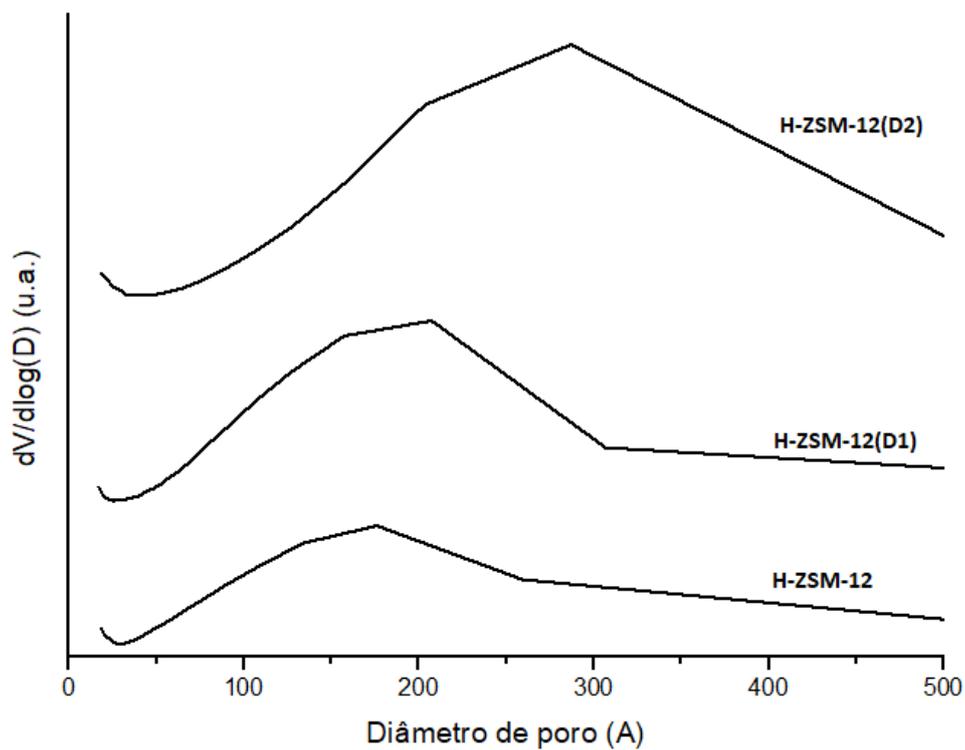


Figura IV.8: Distribuição de tamanho de mesoporos das zeólitas H-ZSM-12 antes e após a dessilicalização obtida pelo método BJH.

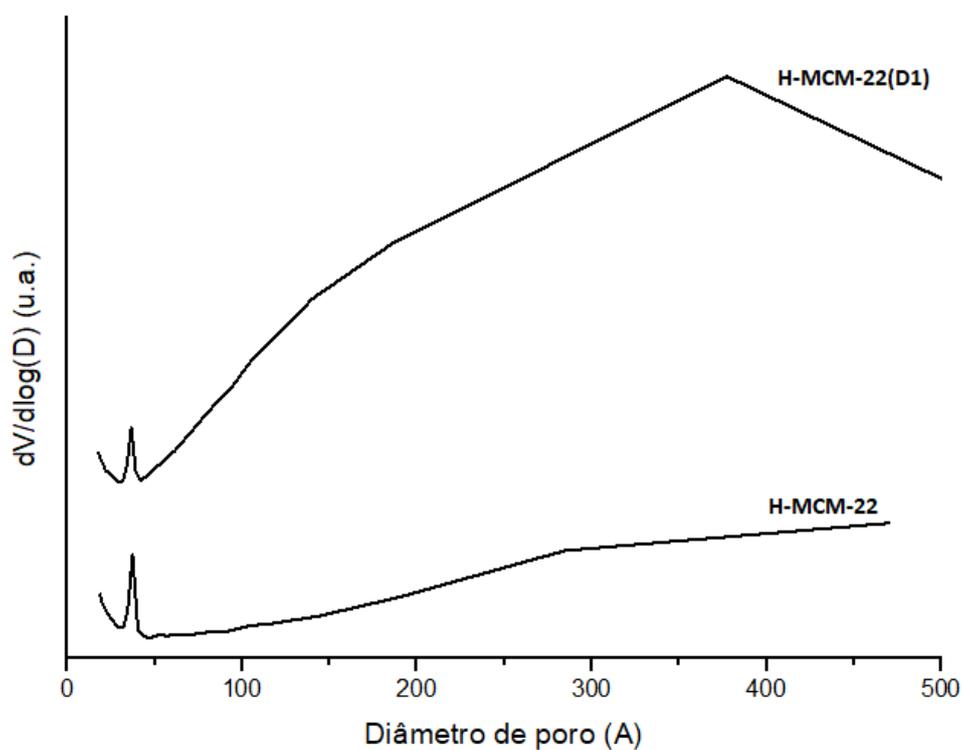


Figura IV.9: Distribuição de tamanho de mesoporos das zeólitas H-MCM-22 antes e após a dessilicalização obtida pelo método BJH.

É possível observar que a distribuição de tamanho de poros das zeólitas H-ZSM-12(D2) e H-MCM-22(D1) aparentemente indica que há ocorrência de mesoporos grandes além de poder haver a presença de uma pequena contribuição de macroporos. Isto provavelmente se deve às condições mais severas de tratamento utilizadas durante a dessilicalização, propiciando a formação de poros grandes. Este resultado concorda com o difratograma de raios X desta zeólita, o qual apresentou maior diminuição de cristalinidade, devido a um maior colapso local da estrutura levando à formação de poros maiores. Além disso, o maior tamanho de poros está relacionado à maior extração de silício, o que justifica a queda da razão Si/Al das respectivas estruturas.

Cabe aqui ressaltar que a presença de meso e macroporos nos catalisadores para a SFT pode ser benéfica por aumentar a taxa de transporte dos reagentes e hidrocarbonetos pesados produzidos entre a fase gasosa e os sítios ativos e, conseqüentemente, aumentar a seletividade a C₅₊ (MERINO et al., 2015; WITTOON et al., 2011; MARTÍNEZ et al., 2009).

Observa-se também, no caso da zeólita H-MCM-22, que há presença de mesoporos na amostra padrão, assim como foi relatado pela presença de histerese na análise de fisissorção de nitrogênio. Este comportamento pode estar relacionado com a ocorrência de aglomerados formando poros inter cristalinos na faixa dos mesoporos nas respectivas estruturas zeolíticas.

Na Tabela IV.3 são mostrados os parâmetros texturais das amostras estudadas. Sabe-se que o método BET não é aplicável a materiais microporosos, pois as hipóteses do modelo prevêm uma adsorção em multicamada, mas não a condensação capilar. Isto se deve porque é difícil separar o processo de mono-multicamada do processo de enchimento de poros, o qual geralmente é completado a pressões relativas abaixo de 0,1 nos sólidos microporosos. No entanto, selecionando-se uma faixa adequada de pressão relativa para o cálculo do parâmetro C, o qual é utilizado na obtenção da área BET, é possível obter valores mais coerentes para a área específica, sendo neste caso, considerada como uma “área BET característica ou equivalente” (CEJKA et al., 2007). O parâmetro C corresponde à intensidade de interação entre o adsorvente e o adsorvato, o qual deve se encontrar entre valores de 40 a 400 (SING, 2001). No caso da adsorção em sólidos microporosos, os valores do parâmetro C comumente apresentam-se na forma negativa quando-se seleciona valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,3, o que é impossível para descrever o efeito do parâmetro. Sendo assim, escolhem-se valores a pressões relativas mais baixas, onde realmente ocorre o processo multicamada, obtendo-se assim valores do

parâmetro C positivos, e, conseqüentemente, coerentes.

Já a área e volume de microporos das zeólitas foram obtidos a partir do modelo t-plot, selecionando-se quantidades de nitrogênio adsorvido a pressões relativas abaixo de 0,2, faixa linear do gráfico. Nesta faixa a adsorção ocorre em quase-multicamada em microporos secundários e supermicroporos, sendo que este último descreve microporos maiores com diâmetro de poros acima de 0,8 nm e abaixo de 2,0 nm (HUDEC et al. 2000).

No geral constata-se que houve aumento na área e volume de mesoporos após a dessilicalização, porém o volume de microporos foi pouco afetado. Devido a isso, o volume total de poros das zeólitas foi aumentado como consequência do tratamento e maior acessibilidade ao espaço zeolítico interno.

Tabela IV.3: Parâmetros texturais das zeólitas sintetizadas.

Amostras	A_{esp}^a (m²/g)	A_{micro}^b (m²/g)	A_{meso}^c (m²/g)	V_{total}^d (cm³/g)	V_{micro}^e (cm³/g)	V_{meso}^f (cm³/g)	D_{meso}^g (Å)
H-ZSM-5	344	284	37,2	0,21	0,11	0,08	-
H-ZSM-5(D1)	439	332	88,1	0,25	0,13	0,11	48,6
H-ZSM-5(D2)	453	321	114	0,33	0,13	0,19	66,1
H-ZSM-5(D3)	437	278	142	0,40	0,11	0,27	77,3
H-ZSM-12	314	239	64,9	0,28	0,09	0,18	-
H-ZSM-12(D1)	344	220	118	0,40	0,09	0,30	102
H-ZSM-12(D2)	263	169	78,0	0,40	0,07	0,32	164
H-MCM-22	523	421	89,6	0,41	0,16	0,24	108
H-MCM-22(D1)	134	59,2	65,5	0,35	0,02	0,32	200

^a Área específica determinada pelo método BET.

^b Área de microporos determinado pelo método t-plot.

^c Área de mesoporos determinada pelo método BJH.

^d Volume total de poros determinado a pressões relativas em torno de 0,99.

^e Volume de microporos determinado pelo método t-plot.

^f Volume de mesoporos determinado pelo método BJH.

^g Diâmetro de mesoporos determinado pelo método BJH.

Por meio da Tabela IV.3 observa-se que, apesar do elevado grau de mesoporosidade após o tratamento de dessilicalização, a microporosidade das estruturas H-ZSM-5 e H-ZSM-12 foram mantidas. Isto confirma que o procedimento não resultou em severa amorfização das estruturas zeolíticas e justifica as isotermas características de materiais microporosos tanto nas zeólitas de partida quanto nas zeólitas após o tratamento. Além disso, quanto maior a concentração da solução alcalina, maior é a inserção de mesoporosidade nas estruturas, assim como, quanto maior a temperatura de tratamento, maior é a presença de mesoporos.

A partir dos valores obtidos para as zeólitas H-ZSM-5(D2) e H-ZSM-5(D3), nas quais a etapa de dessilicalização diferiu apenas em relação à temperatura utilizada, pode-

se concluir que maiores temperaturas permitem a extração de átomos de silício que poderiam ser estabilizados pelos átomos de alumínio vizinhos a baixas temperaturas (GROEN et al. 2005a).

Já para a zeólita H-MCM-22(D1), houve uma diminuição de área de mesoporos em relação à amostra padrão. Isto ocorreu provavelmente devido ao colapso de parte da estrutura, conforme foi apresentado anteriormente pela análise de difração de raios X. Dessa forma, pelo fato desta zeólita ter apresentado elevada perda de cristalinidade, área específica, área e volume de microporos após a dessilicalização, optou-se por não continuar trabalhando neste projeto com esta estrutura zeolítica na forma dessilicalizada.

IV.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras IV.10 a IV.17 são apresentadas as micrografias das zeólitas H-ZSM-5 e H-ZSM-12 de partida e após o tratamento de dessilicalização.

De acordo com as Figuras IV.10 a IV.13, não foi possível definir a morfologia da zeólita H-ZSM-5 por meio desta caracterização devido ao tamanho reduzido dos grãos e grande ocorrência de aglomerados nas imagens.

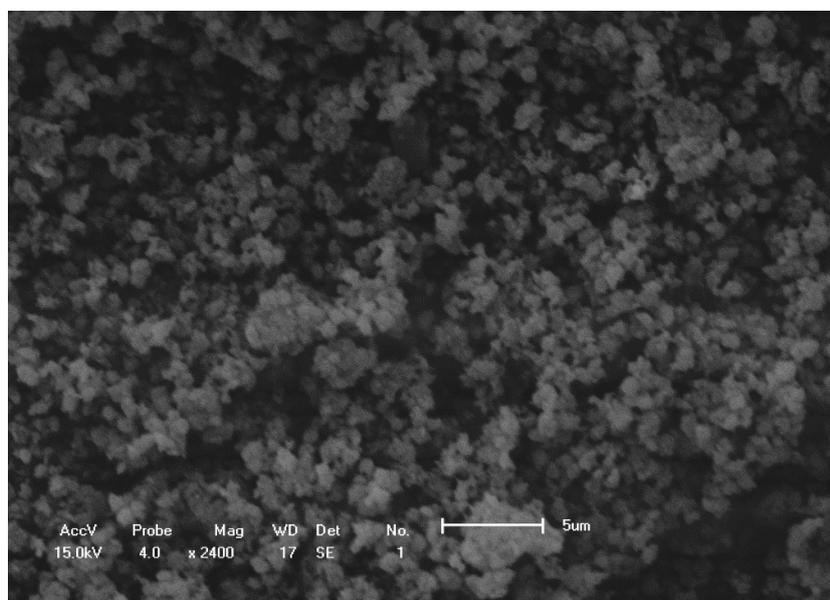


Figura IV.10: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-5.

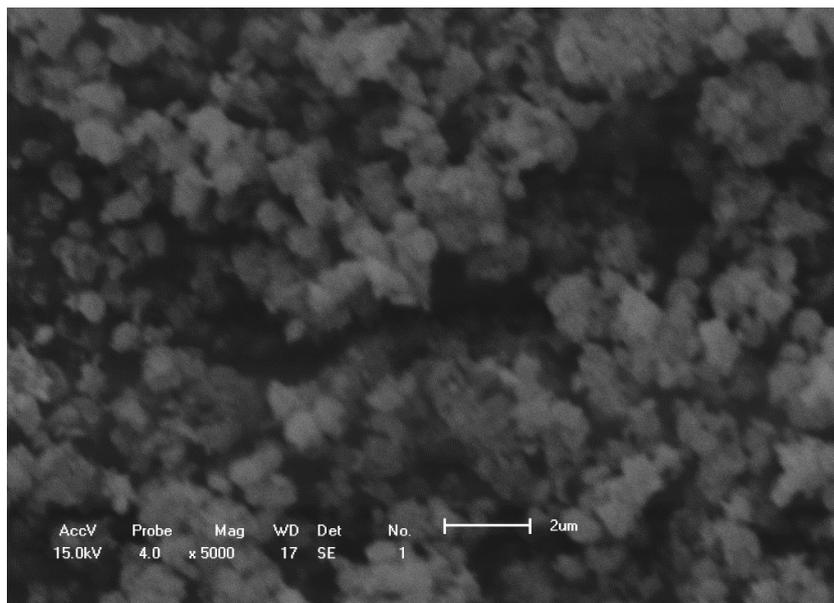


Figura IV.11: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-5.

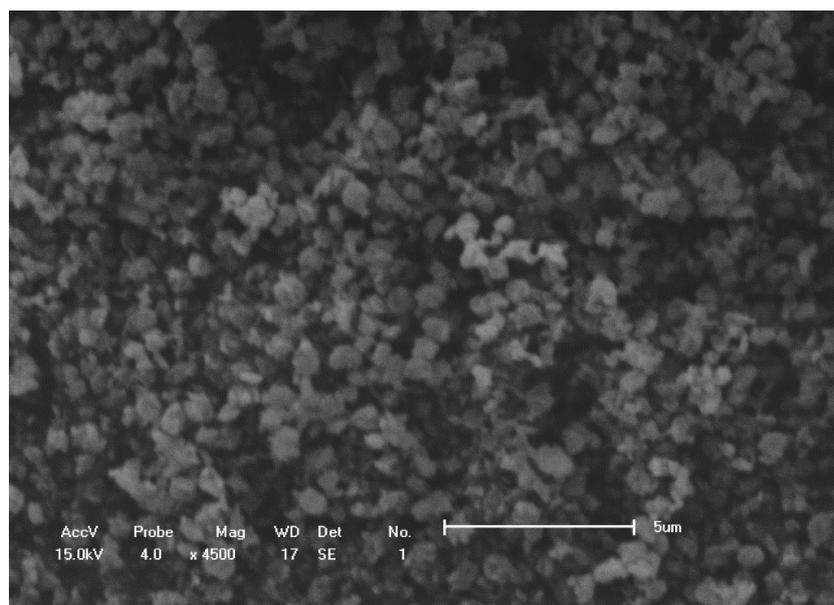


Figura IV.12: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-5(D2).

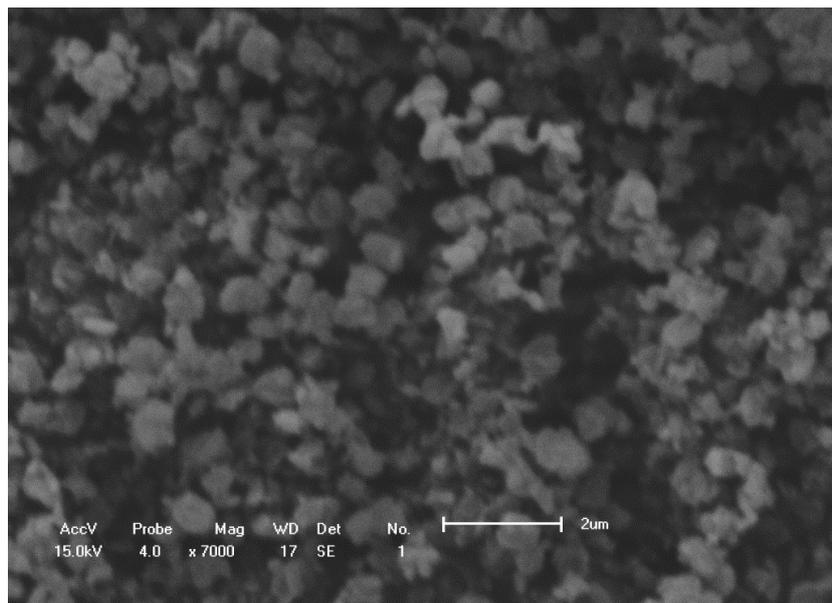


Figura IV.13: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-5(D2).

De acordo com as Figuras IV.14 a IV.17, a H-ZSM-12 apresentou morfologia cúbica e tamanho de cristal menor que 1 μm , tanto para a zeólita de partida quanto após o dessilicalização, o que concorda com o que é mostrado na literatura, quando a síntese é realizada em meios poucos diluídos $(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 82$ e utilizando hidróxido de tetraetilamônio como agente direcionador de estrutura (CARVALHO e URQUIETA-GONZALEZ, 2015; GOPAL et al., 2001; ERNST et al., 1987). Observa-se também que para essa zeólita praticamente não houve presença de material amorfo.

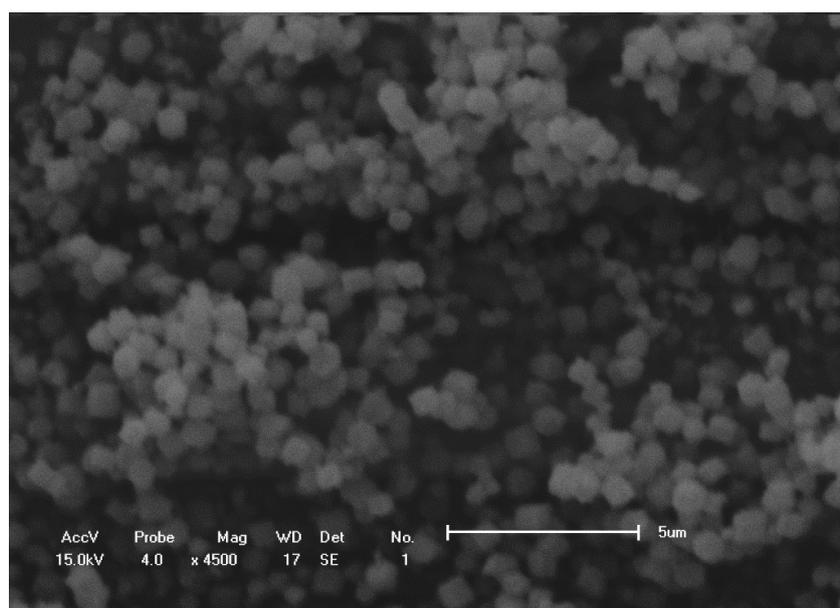


Figura IV.14: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12.

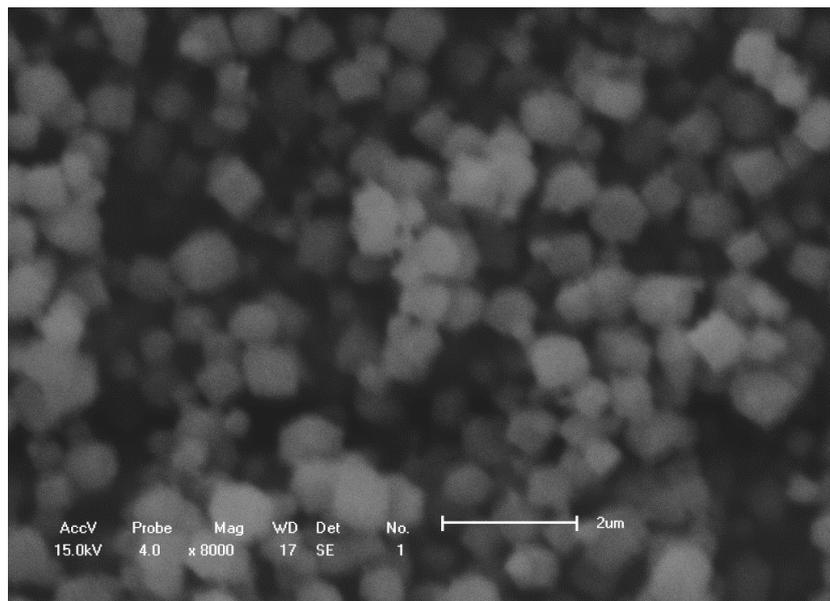


Figura IV.15: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12.

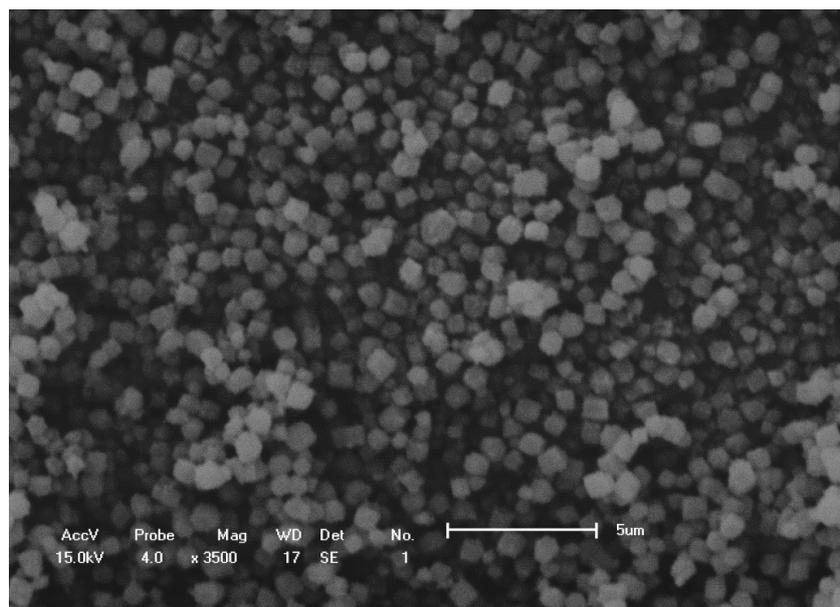


Figura IV.16: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12(D2).

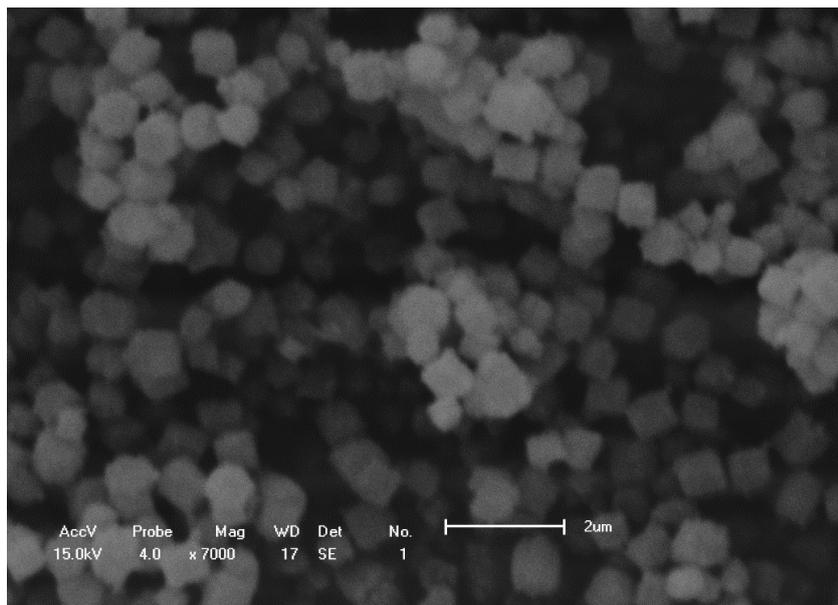


Figura IV.17: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12(D2).

Os cristais cúbicos da zeólita a H-ZSM-12 apresentaram tamanho de grãos relativamente elevados para serem utilizados em catálise. No entanto, isto pode ter efeitos positivos ou negativos para determinados produtos na reação devido a efeitos de seletividade de forma do catalisador (CORMA, 1995).

IV.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nas Figuras IV.18 a IV.26 são mostradas as microscopias eletrônicas de transmissão da zeólita H-ZSM-5 de partida e após os tratamentos de dessilicalização. Observa-se que os cristais possuem formato de placas hexagonais com dimensões de aproximadamente 100x200 nm, conforme já havia sido relatado na literatura (CHENG et al., 2015).

Além disso, é evidente que quanto mais severo foi o tratamento, maior foi a inserção de porosidade no interior da estrutura zeolítica. Este comportamento ocorreu, devido, provavelmente, ao excesso de alumínio na superfície e proteção dos átomos vizinhos de silício pela carga negativa AlO^{4-} contra o ataque dos grupos OH^- , propiciando assim a formação de poros intracristalinos (SADOWSKA et al., 2013). A propósito, as Figuras IV.20 e IV.21 ratificam que a formação da mesoporosidade se inicia no interior da estrutura.

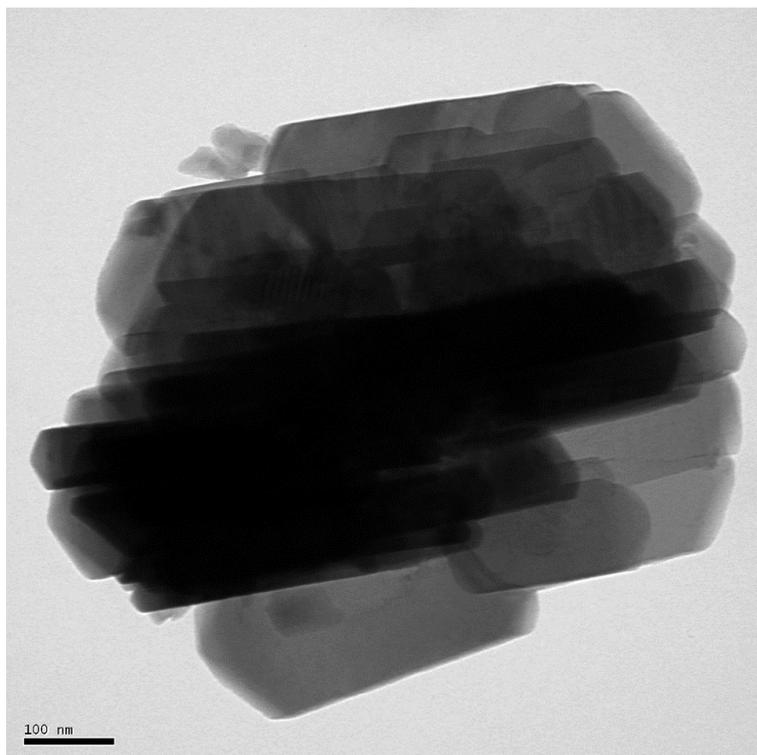


Figura IV.18: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5.

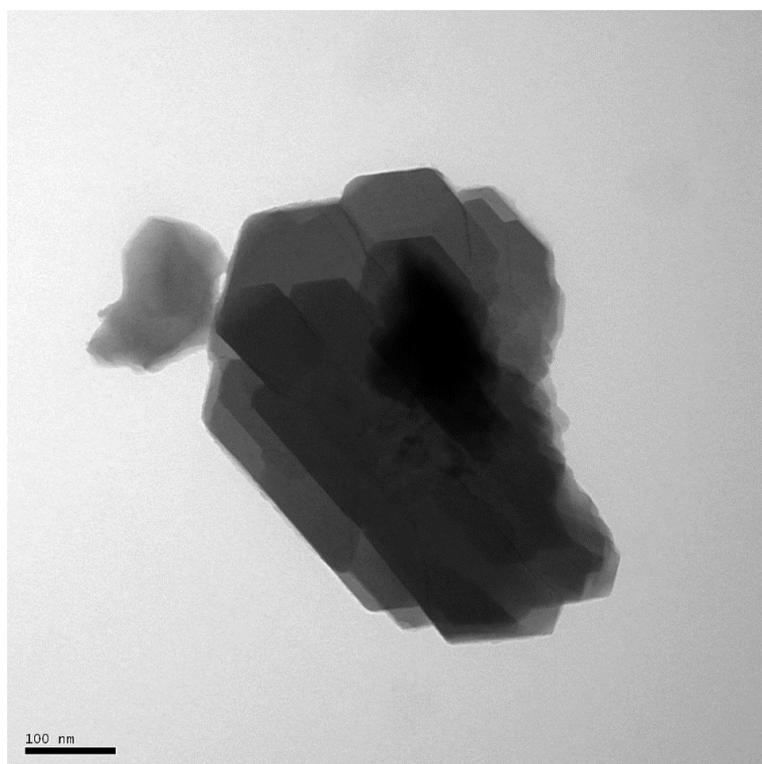


Figura IV.19: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5.

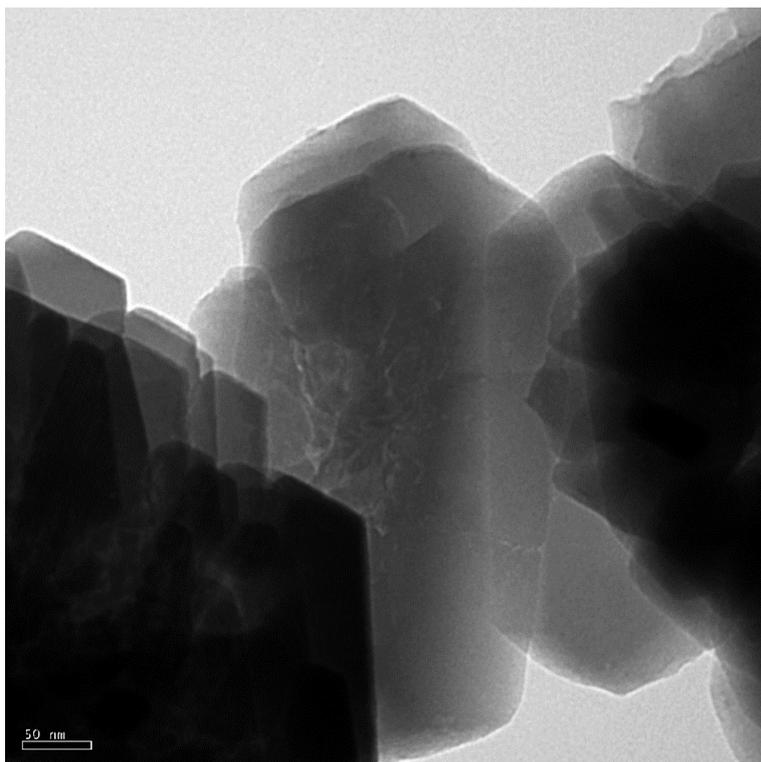


Figura IV.20: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D1).

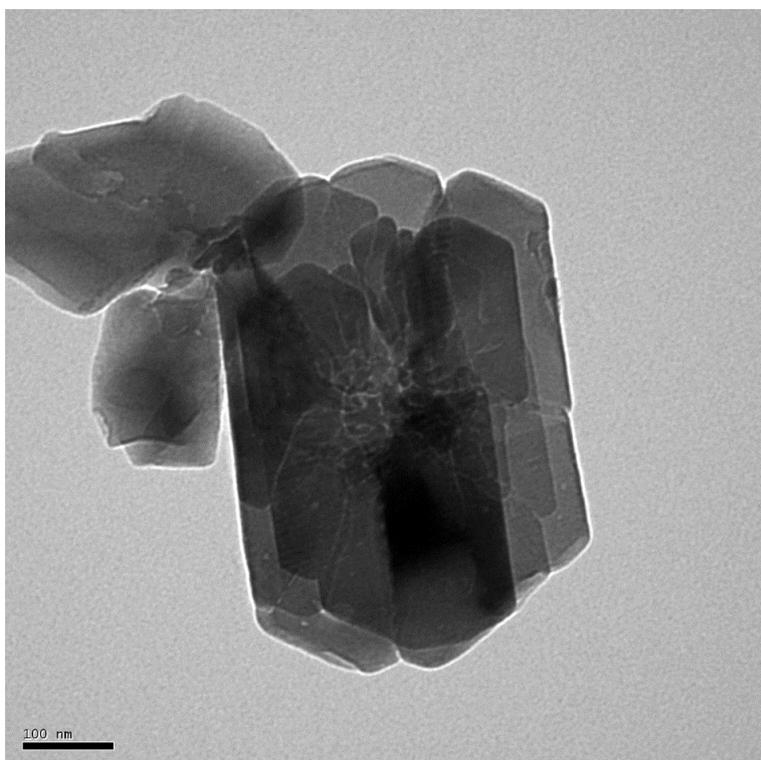


Figura IV.21: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D1).

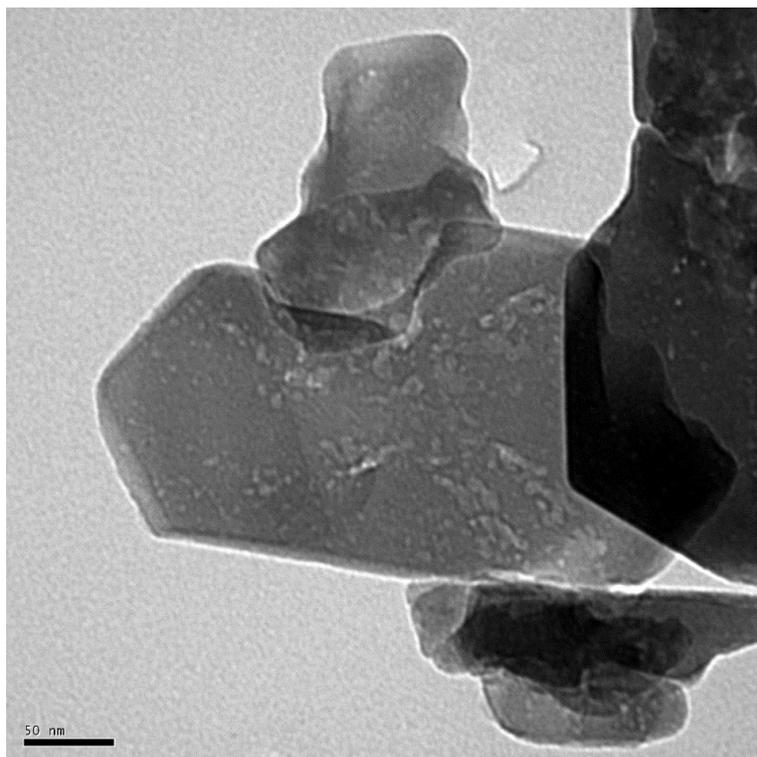


Figura IV.22: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D2).

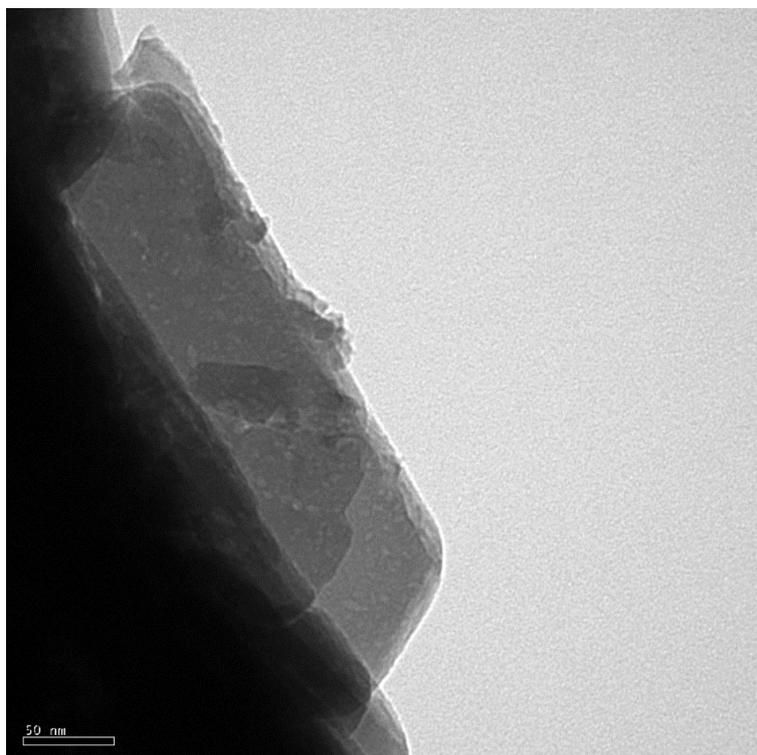


Figura IV.23: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D2).

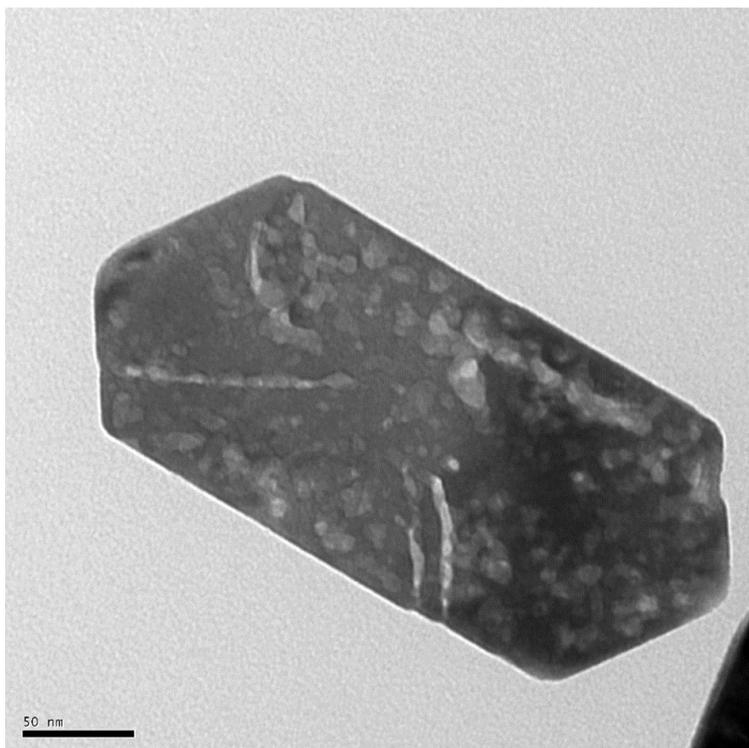


Figura IV.24: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D3).

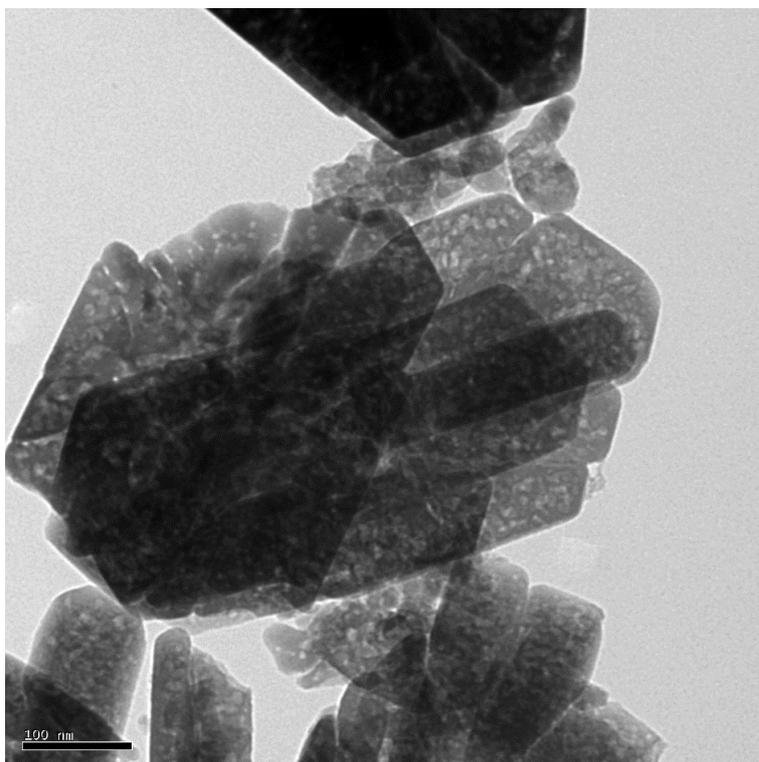


Figura IV.25: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D3).

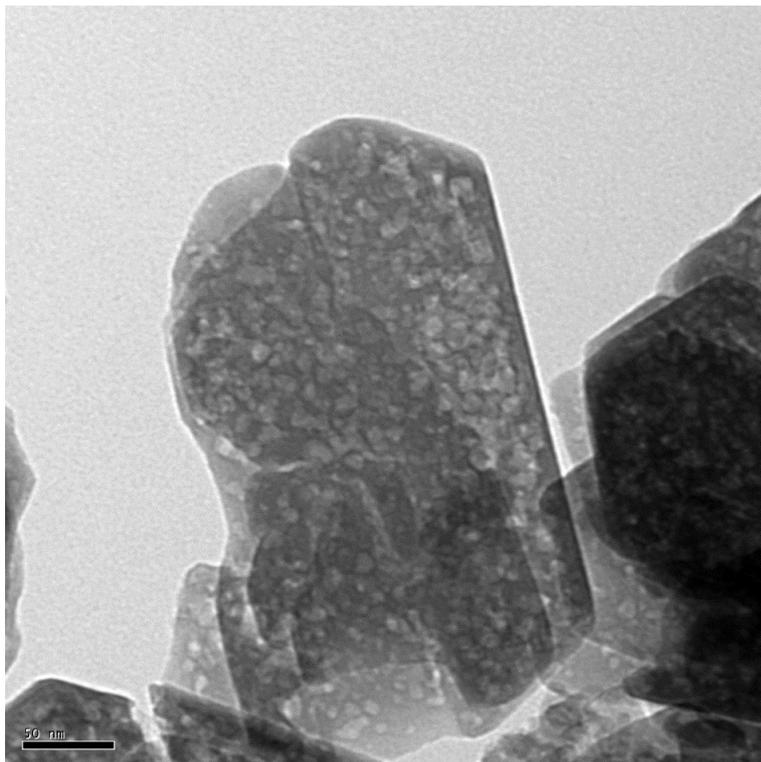


Figura IV.26: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-5(D3).

No geral, a geração de poros nas zeólitas por meio da dessilicalização resultou em curtos caminhos de difusão intracristalina, com poros maiores conectados à superfície externa dos cristais (Figura IV.24) os quais se distribuíram uniformemente na estrutura. Este comportamento favoreceu a manutenção da morfologia e das características microporosas e estrutura característica da H-ZSM-5, como foi observado nas análises de difração de Raios X e Fisissorção de N_2 . É importante destacar que a estrutura da zeólita poderia ter entrado em colapso, caso a inserção de poros tivesse ocorrido de maneira desordenada, porém, para a zeólita na qual foi utilizado o tratamento mais severo (H-ZSM-5(D3)), a distribuição de poros grandes gerados se deu uniformemente em todo o cristal, preservando a estrutura zeolítica (Figuras IV.24 a IV.26).

Nas Figuras IV.27 e IV.28 são apresentadas as microscopias eletrônicas de transmissão da zeólita H-ZSM-12 de partida e após os tratamentos de dessilicalização. Devido ao formato cúbico dos cristais, com comprimentos de arestas aproximadamente iguais a 600 nm, não foi possível encontrar regiões menos densas nas quais pudessem ser visualizados os poros formados após a dessilicalização. No entanto, a inserção de poros foi confirmada por meio da análise de fisissorção de N_2 , conforme discutido anteriormente.

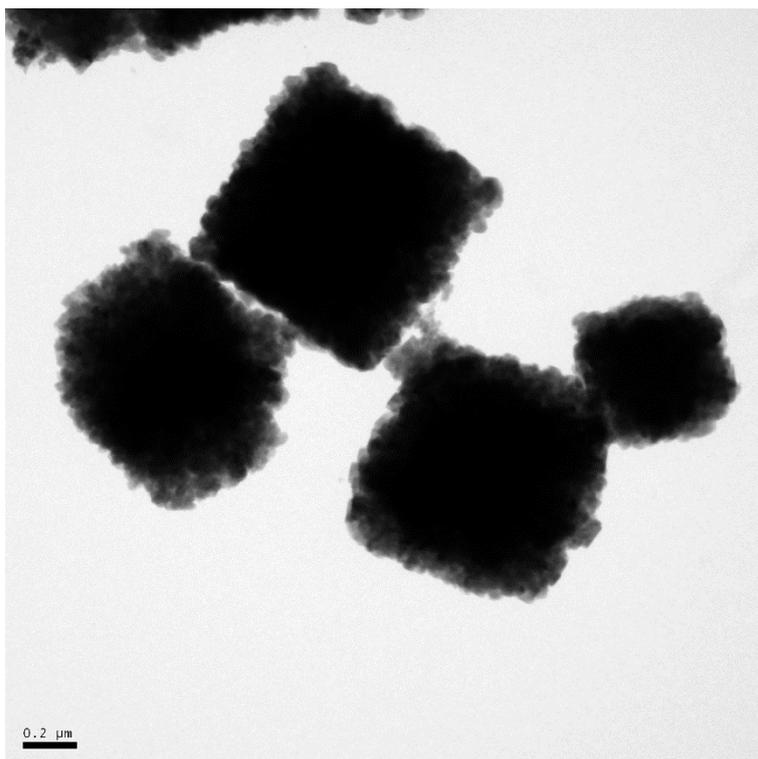


Figura IV.27: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-12.

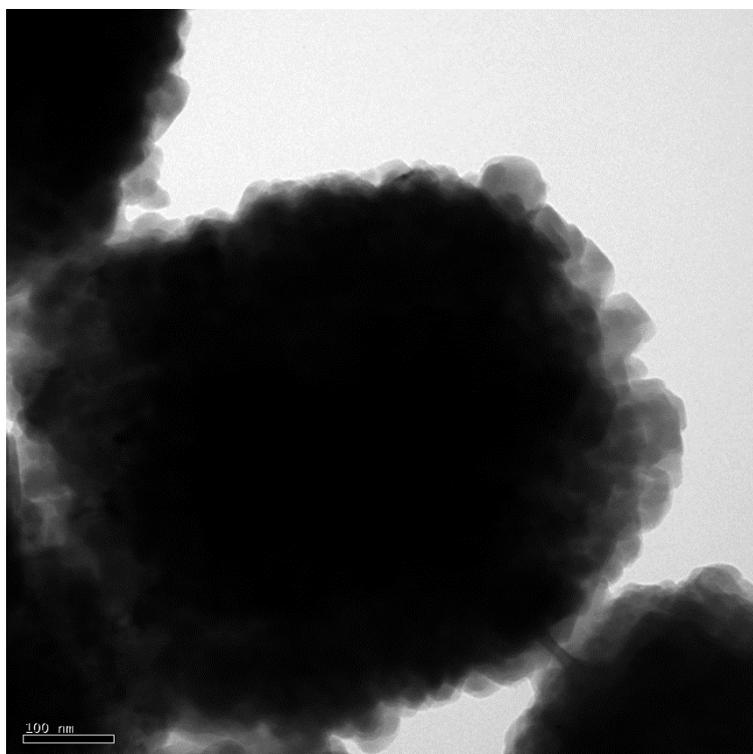


Figura IV.28: Microscopia eletrônica de transmissão da zeólita H-ZSM-12(D2).

Além disso, Groen et al. (2005b) já mostraram que a desslicização só é ineficiente para cristais maiores que 3 μm, devido a limitações na transferência de massa

durante o processo ou a ocorrência de gradientes de alumínio, resultando em partículas mais resistentes.

IV.1.6. Dessorção de NH_3 a Temperatura Programada

Nas Figuras IV.29 a IV.31 são mostrados os perfis de dessorção de amônia a temperatura programada das zeólitas H-ZSM-5 e H-ZSM-12 de partida e após a dessilicalização, e, também, da zeólita H-MCM-22. A partir dessa análise foi possível obter informações sobre a distribuição da força dos sítios ácidos presentes e suas respectivas quantidades.

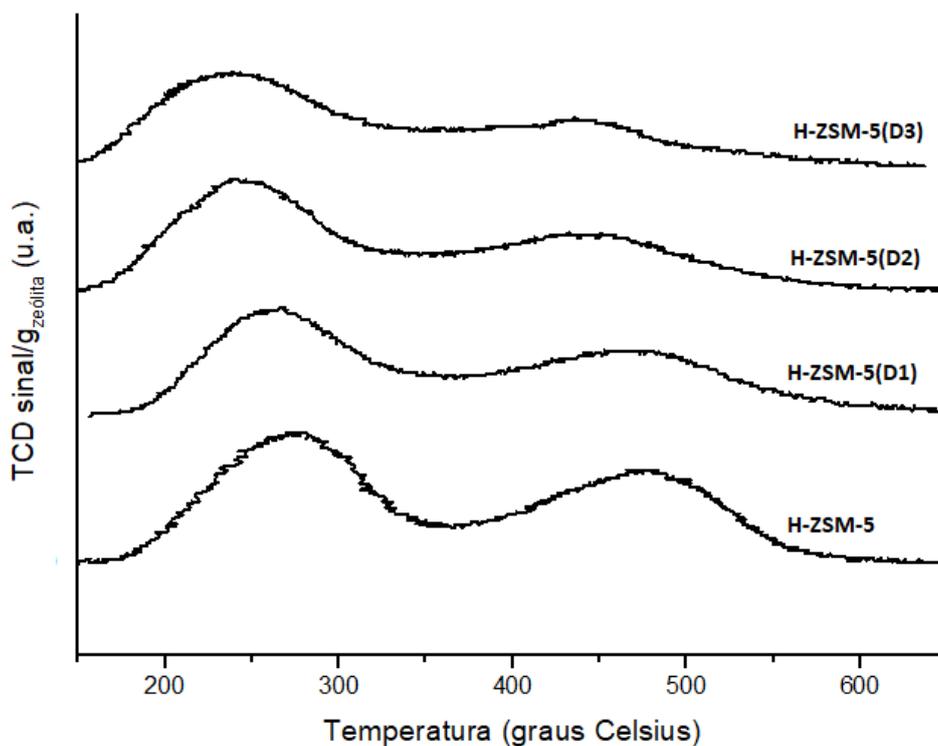


Figura IV.29: Perfis de dessorção de amônia a temperatura programada das zeólitas H-ZSM-5.

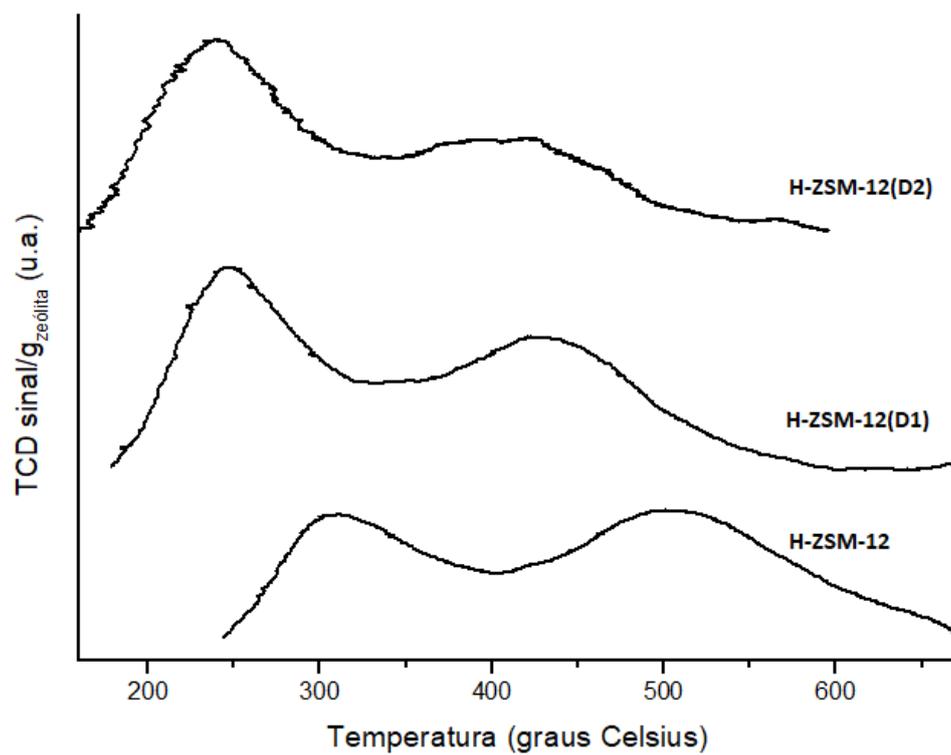


Figura IV.30: Perfis de dessorção de amônia a temperatura programada das zeólitas H-ZSM-12.

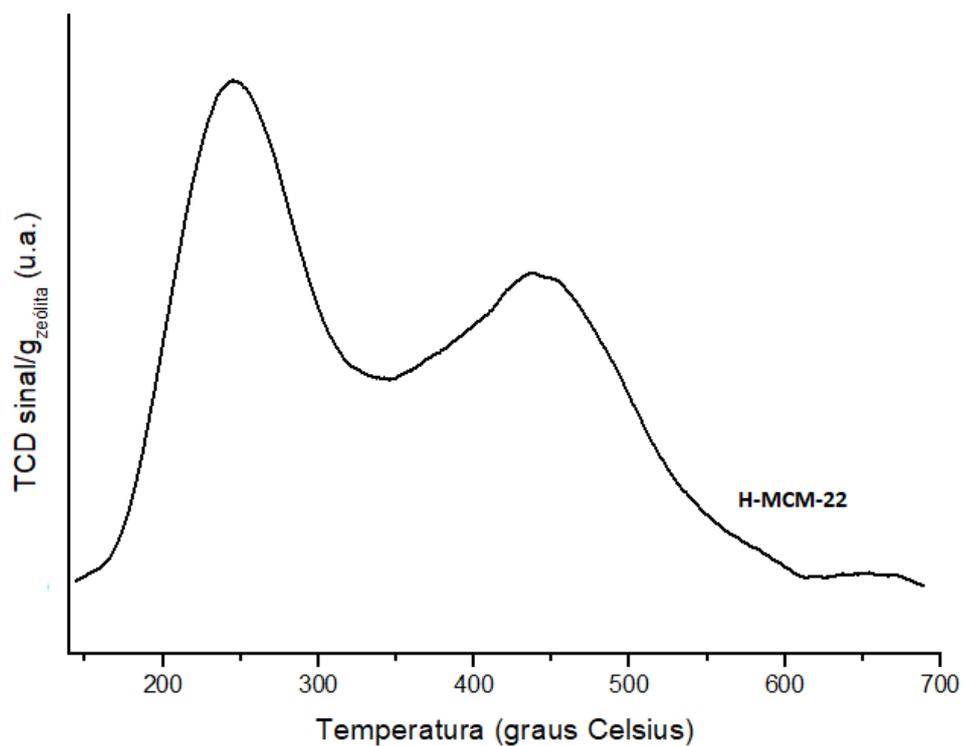


Figura IV.31: Perfil de dessorção de amônia a temperatura programada da zeólita H-MCM-22.

È possível identificar duas regiões bem distintas em todos os perfis de dessorção: uma a menores temperaturas (200 a 350 °C), correspondente à ocorrência de sítios fracos; e outra a maiores temperaturas (350 a 600 °C), correspondente a presença de sítios fortes.

Dessa maneira, a partir dos perfis de dessorção mostrados nas Figuras IV.29 a IV.31, foram determinados os valores de acidez conforme mostrado nas Tabelas IV.4 e IV.5, nas quais é possível analisar de forma mais clara o comportamento da acidez das zeólitas frente aos processos de dessilicalização empregados.

A partir da Tabela IV.4 observa-se que a diminuição da quantidade relativa de sítios ácidos fortes é acompanhada pelo aumento da quantidade relativa dos sítios ácidos fracos conforme as amostras são dessilicalizadas em condições mais severas. A diminuição dos sítios ácidos fortes indica que a dessilicalização ocasiona também a retirada de alumínio estrutural coordenados tetraedricamente (BERTRAND-DRIRA et al., 2015). Já o aumento dos sítios ácidos fracos, se deve a transformação de parte do alumínio da rede em alumínio extrarrede durante a remoção dos silanóis para a geração de mesoporos (SARTIPI et al., 2013c), sendo que neste caso há a possibilidade de formação de alumínio parcialmente hidrolisado na rede, configurando sítios ácidos de Lewis.

Tabela IV.4: Acidez total e quantidade de sítios ácidos fracos e fortes.

Zeólita	Temperatura máxima na região dos sítios ácidos fracos (°C)	Temperatura máxima na região dos sítios ácidos fortes(°C)	Quantidade de sítios ácidos de fracos (mmol/g)	Quantidade de sítios ácidos fortes (mmol/g)	Número total de sítios ácidos (mmol/g)
H-ZSM-5	273	473	0,216(53%)	0,192 (47%)	0,407
H-ZSM-5(D1)	269	453	0,176(53%)	0,161(47%)	0,337
H-ZSM-5(D2)	238	433	0,202(59%)	0,141(41%)	0,343
H-ZSM-5(D3)	239	425	0,190(68%)	0,092(32%)	0,282
H-ZSM-12	299	499	0,050(40%)	0,076(60%)	0,127
H-ZSM-12(D1)	245	429	0,065(50%)	0,064(50%)	0,129
H-ZSM-12(D2)	232	417	0,070(55%)	0,058(45%)	0,128
H-MCM-22	238	430	0,122(55%)	0,101(45%)	0,223

Além disso, a acidez total da H-ZSM-5 diminuiu gradativamente conforme as zeólitas foram sendo dessilicalizadas em condições mais severas, conforme já relatado na literatura (FATHI et al., 2014), o que é um indicativo direto da remoção concomitante de alumínio da rede zeolítica. No entanto, este comportamento não ocorreu com a H-ZSM-12, a qual manteve a quantidade de sítios ácidos totais praticamente constante mesmo

após os tratamentos alcalinos. Isto sugere que na H-ZSM-12 os sítios ácidos fortes tenham se transformado em sítios ácidos fracos, enquanto que na H-ZSM-5, parte do alumínio pode ter sido de fato removido da rede zeolítica.

Na Tabela IV.5 é apresentada a porcentagem de contribuição do alumínio das zeólitas na quantidade total de sítios ácidos. É interessante observar que para a H-ZSM-5, 73% do alumínio da amostra contribui com a acidez total, sendo que este valor decai para 37% na H-ZSM-5 mais dessilicalizada. Comportamento semelhante é encontrado para a H-ZSM-12, mas com uma menor amplitude de variação, sendo no caso, 44 e 30% os respectivos valores extremos.

Tabela IV.5: Porcentagem de contribuição do alumínio das zeólitas na quantidade total de sítios ácidos.

Zeólita	Si/Al	Al/(Al+Si)	mmol Al/g	Quantidade total de sítios ácidos (mmol/g)
H-ZSM-5	28	0,0344	0,561	0,407(73%)
H-ZSM-5(D1)	25	0,0384	0,624	0,337(54%)
H-ZSM-5(D2)	23	0,0416	0,675	0,343(51%)
H-ZSM-5(D3)	20	0,0476	0,768	0,282(37%)
H-ZSM-12	56	0,0175	0,289	0,127(44%)
H-ZSM-12(D1)	46	0,0213	0,349	0,129(37%)
H-ZSM-12(D2)	37	0,0263	0,431	0,128(30%)
H-MCM-22	25	0,0384	0,624	0,223(36%)

Os resultados apresentados mostraram que o tamanho do cristal exerce significativa influência na quantidade de sítios ácidos fracos e fortes remanescentes após a retirada de silício. As análises sugerem que em cristais menores como os da ZSM-5, os átomos de alumínio tendem a ser removidos da rede zeolítica após a dessilicalização, já que a quantidade de sítios ácidos diminui após o tratamento. Enquanto que em cristais maiores, como na ZSM-12, a maior parte dos sítios fortes se transformam em sítios fracos devido a reinsertão do alumínio na estrutura, já que neste caso a quantidade total de sítios ácidos se mantém praticamente constante após o tratamento. Neste último caso, os átomos de alumínio precisam percorrer maiores caminhos de difusão para serem efetivamente removidos do cristal, propiciando a maior probabilidade de ocorrência de realuminação durante esse trajeto.

De maneira geral, pode-se relacionar as zeólitas analisadas em relação a quantidade total de sítios ácidos da seguinte forma:

H-ZSM-5>H-MCM-22>H-ZSM-12

IV.1.7. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com adsorção de piridina foi realizada com o intuito de identificar a presença dos sítios ácidos de Brønsted (B) e Lewis (L) nas zeólitas. Devido à utilização de pastilhas de KBr nesta análise não foi possível considerar os espectros obtidos para análises quantitativas. Nas Figuras IV.32 a IV.34 são apresentados os respectivos espectros das zeólitas com piridina adsorvida, nas quais podem ser identificadas a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

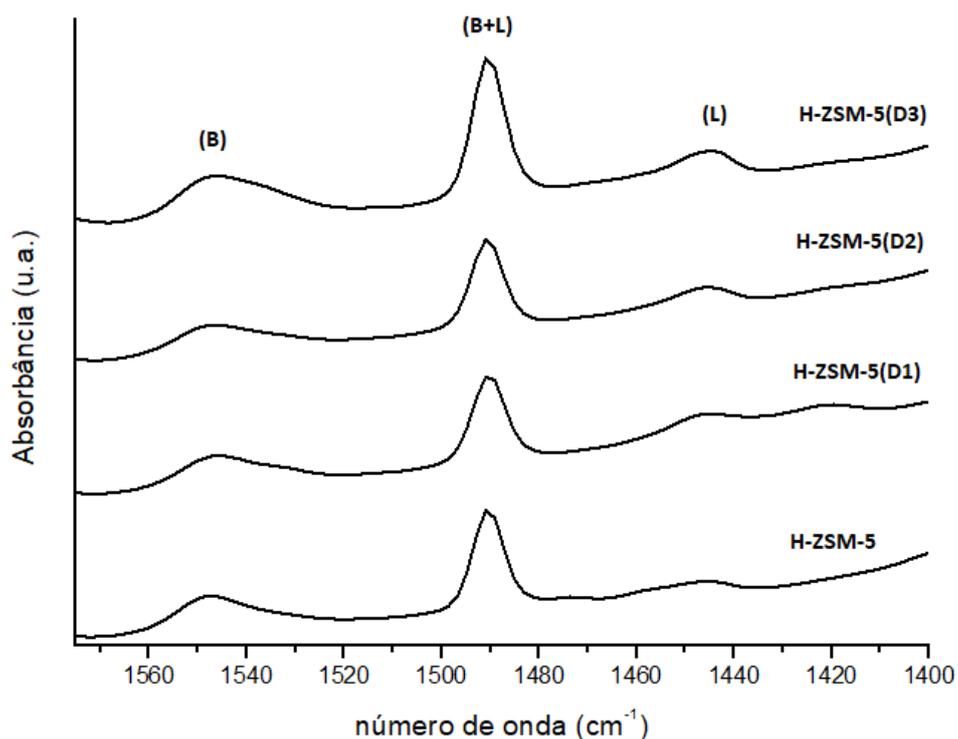


Figura IV.32: Espectroscopia na região do infravermelho das H-ZSM-5 com piridina adsorvida.

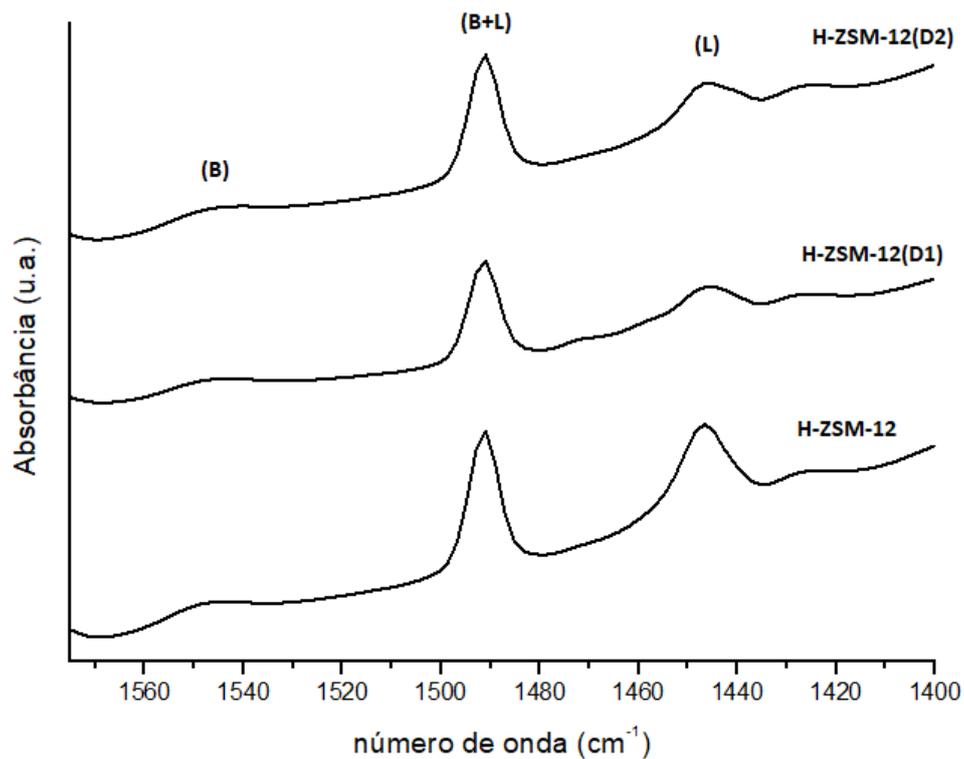


Figura IV.33: Espectroscopia na região do infravermelho das H-ZSM-12 com piridina adsorvida.

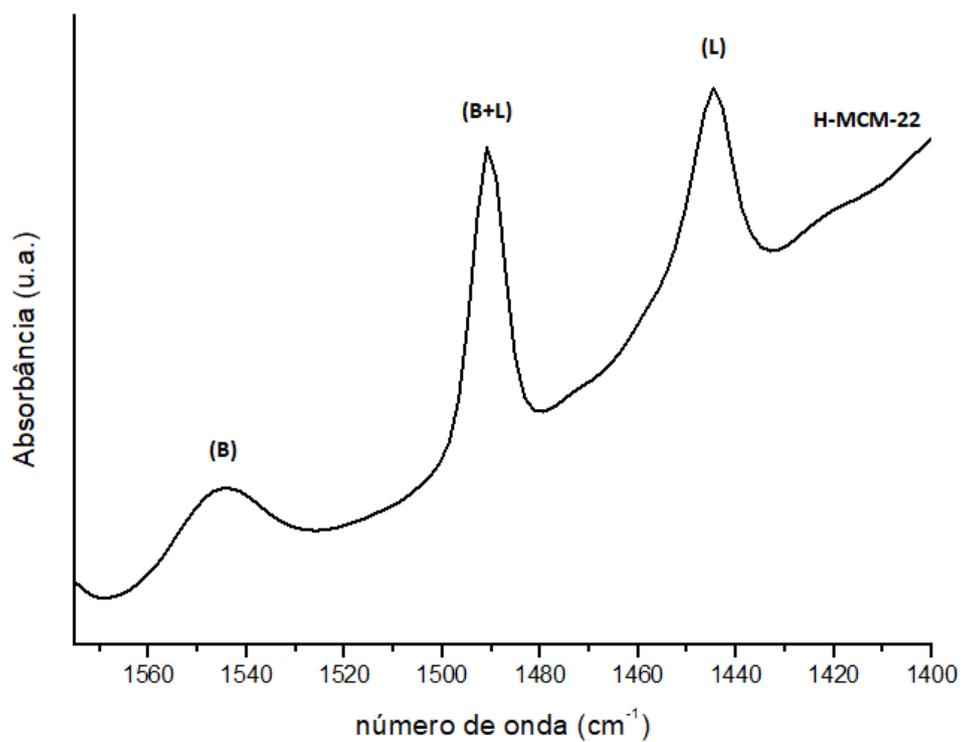


Figura IV.34: Espectroscopia na região do infravermelho das H-MCM-22 com piridina adsorvida.

A adsorção de piridina nos sítios ácidos de Brønsted produz bandas na região de 1540 cm^{-1} , as quais correspondem ao alongamento da vibração C-C dos íons de piridina. Já nos sítios ácidos de Lewis a piridina adsorve na banda característica em 1450 cm^{-1} . Um terceiro pico em 1490 cm^{-1} é atribuído à interação da piridina protonada com ambos tipos de sítios (CORMA, 1995; KIBBY et al., 2013).

Desta forma, as bandas presentes nas Figuras V.32 a V.34 identificam a presença dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em todas as zeólitas. Assim, em concordância com os resultados de dessorção a temperatura programada de amônia, a geração de sítios ácidos de Lewis nas amostras pode ser devido à hidrólise total ou parcial de alumínio da rede, enquanto que a presença de sítios ácidos de Brønsted é diretamente relacionada ao alumínio estrutural. Porém, nas amostras de partida também foi verificado a presença de sítios ácidos de Lewis, que ocorrem devido a substituição isomórfica do alumínio pelo silício. Neste caso último caso, o próprio alumínio forma sítios ácidos de Lewis na superfície da zeólita, quando submetido à desidratação, como por exemplo, na etapa de calcinação (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

IV.2. Catalisadores

IV.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica

Os teores de cobalto efetivamente impregnados nas amostrados foram determinados por meio de análise de Espectrometria de Absorção Atômica e são apresentados na Tabela IV.6. As quantidades impregnadas estão em boa concordância com o teor nominal de 5% em massa, ocorrendo uma variação máxima de 9,6% para mais ou 2,2% para menos.

Tabela IV.6: Teores de cobalto impregnados nos catalisadores.

Catalisador	Teor de cobalto (%)
Co/H-ZSM-5(in)	5,15
Co/H-ZSM-5(out)	4,89
Co/H-ZSM-5(D1/in)	5,21
Co/H-ZSM-5(D1/out)	5,09
Co/H-ZSM-5(D2/in)	5,30
Co/H-ZSM-5(D2/out)	4,96
Co/H-ZSM-5(D3/in)	5,10
Co/H-ZSM-5(D3/out)	5,34
Co/H-ZSM-12(in)	5,19
Co/H-ZSM-12(out)	5,16
Co/H-ZSM-12(D1/in)	5,19
Co/H-ZSM-12(D1/out)	5,04
Co/H-ZSM-12(D2/in)	5,48
Co/H-ZSM-12(D2/out)	5,11
Co/H-MCM-22(in)	5,36
Co/H-MCM-22(out)	5,33

IV.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Após a impregnação das nanopartículas de cobalto nos suportes zeolíticos, foi necessário verificar se a fase ativa havia sido efetivamente impregnada nas superfícies internas e externas dos catalisadores. Para isso, utilizou-se a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão, a qual poderia evidenciar a localização do cobalto em ambas superfícies.

Por meio das Figuras IV.35 a IV.42 são mostradas imagens dos catalisadores nos quais o cobalto foi impregnado nas superfícies internas e externas, separadamente, da zeólita H-ZSM-5. Nas Figuras V.35 a V.38, as imagens correspondem aos catalisadores Co/H-ZSM-5(in). Nestas amostras, aparentemente, houve a impregnação da maior parte da fase metálica na superfície interna, já que não é possível visualizar quantidades significativas de partículas na superfície externa dos cristais. Além disso, é possível visualizar a presença de nanopartículas pequenas (aparentemente menores que 5 nm) e

bem distribuídas por todo o interior do cristal e sem a ocorrência de grandes aglomerados metálicos.

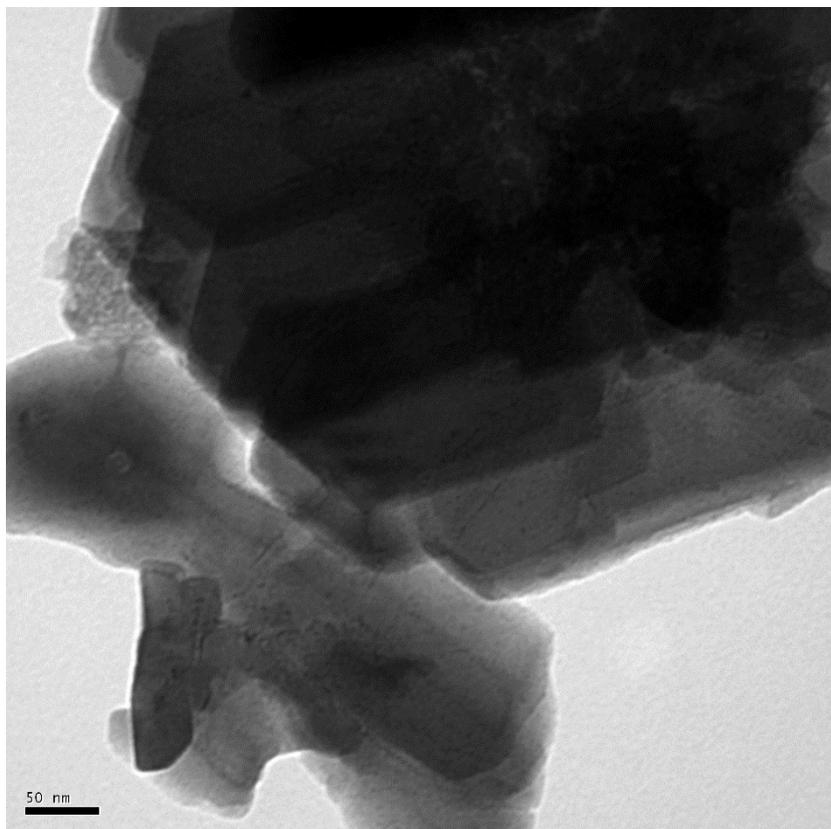


Figura IV.35: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(in).

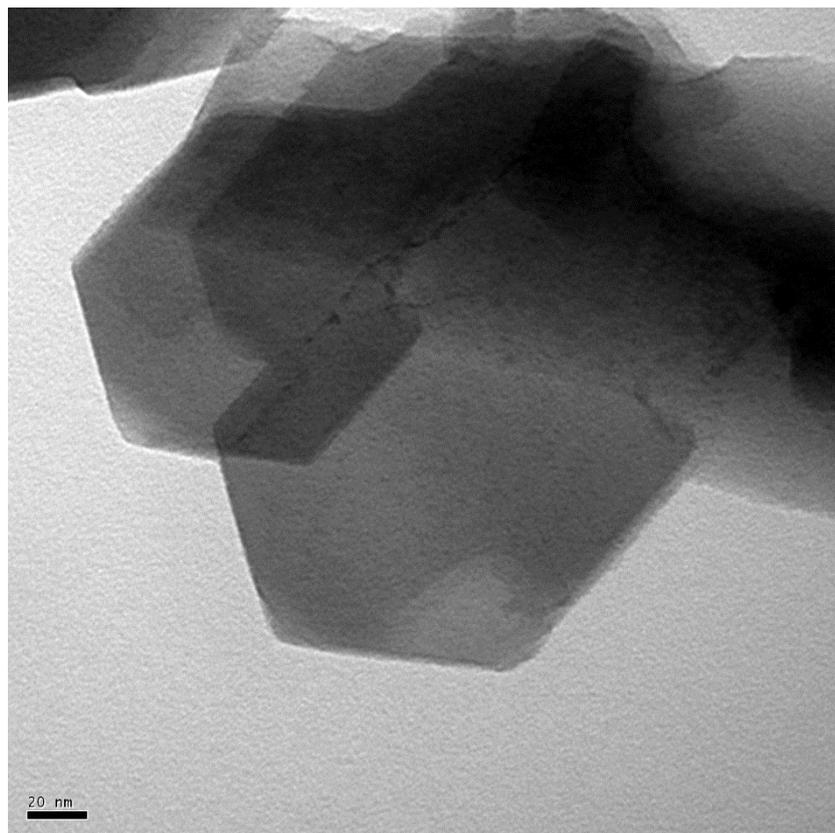


Figura IV.36: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(in).

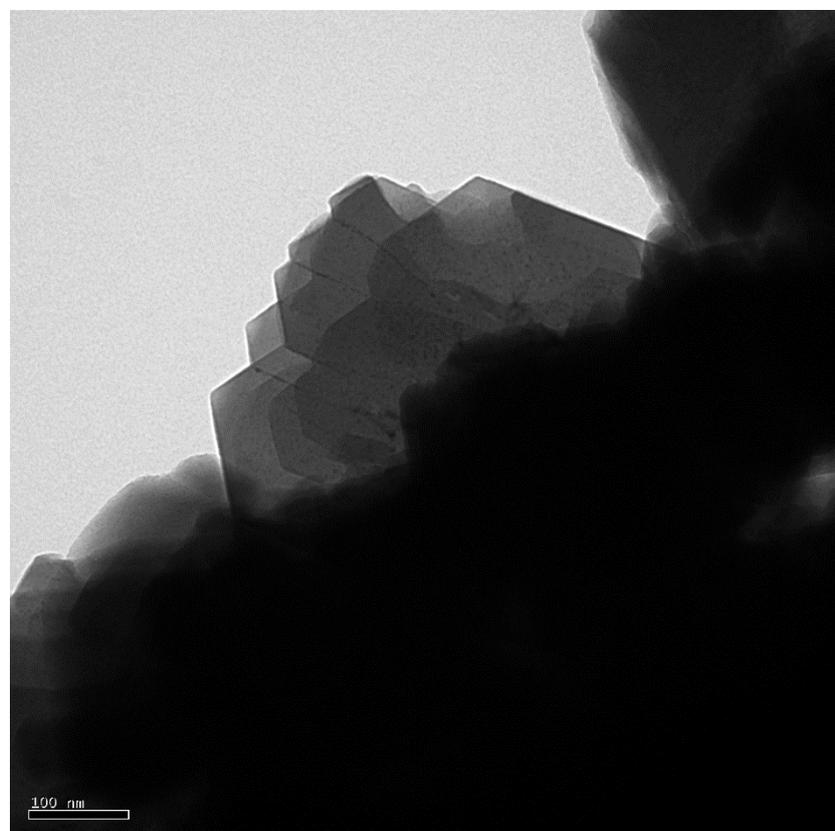


Figura IV.37: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(in).

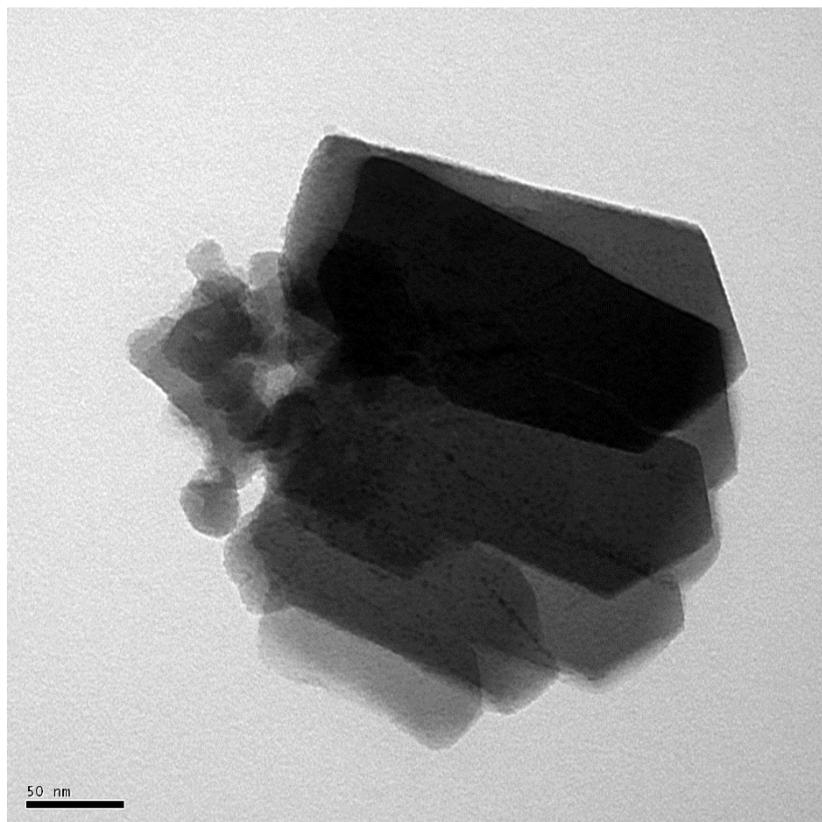


Figura IV.38: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(in).

Já nas Figuras IV.39 a IV.42, são apresentadas as imagens dos catalisadores Co/H-ZSM-5(out). Nestas amostras é evidente a presença de nanopartículas um pouco maiores que nos catalisadores Co/H-ZSM-5(in), mas ainda menores que 5nm, distribuídos homogeneamente na superfície externa ds cristais.

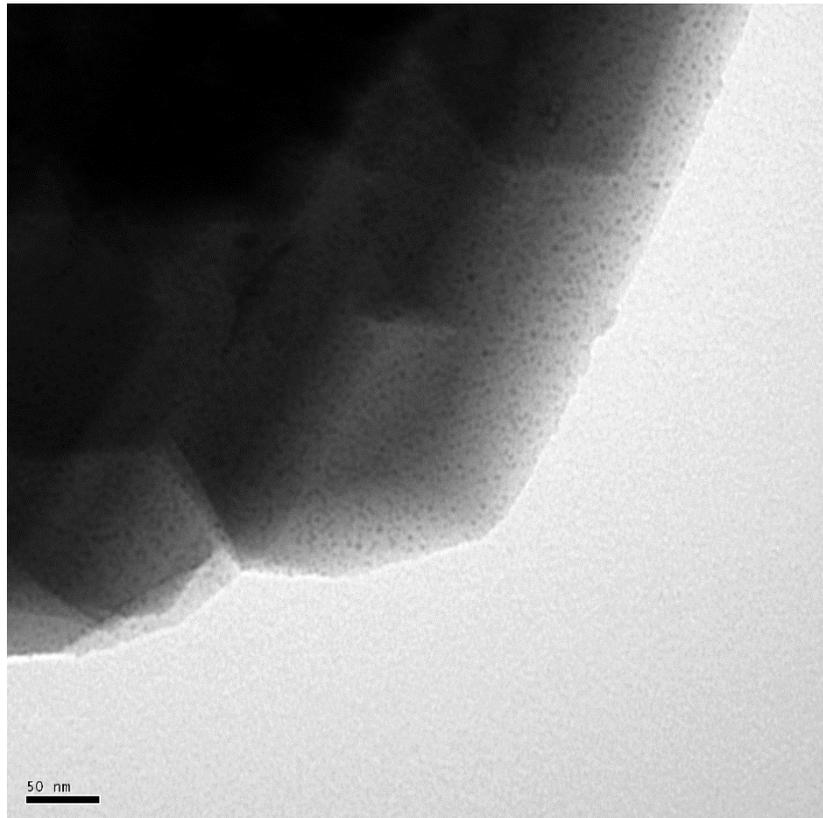


Figura IV.39: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(out).

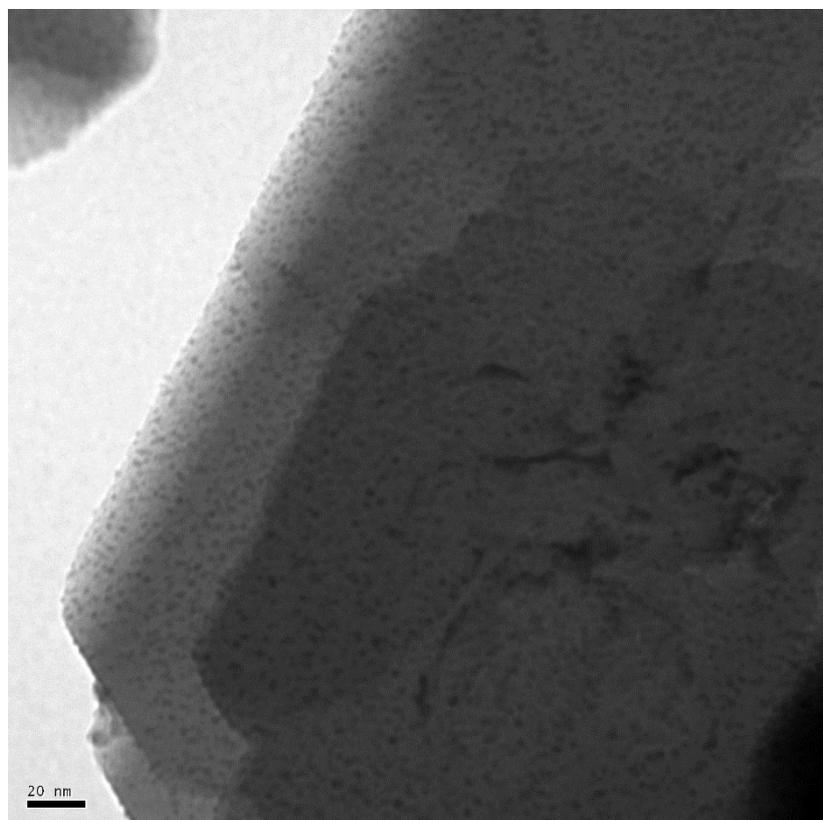


Figura IV.40: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(out).

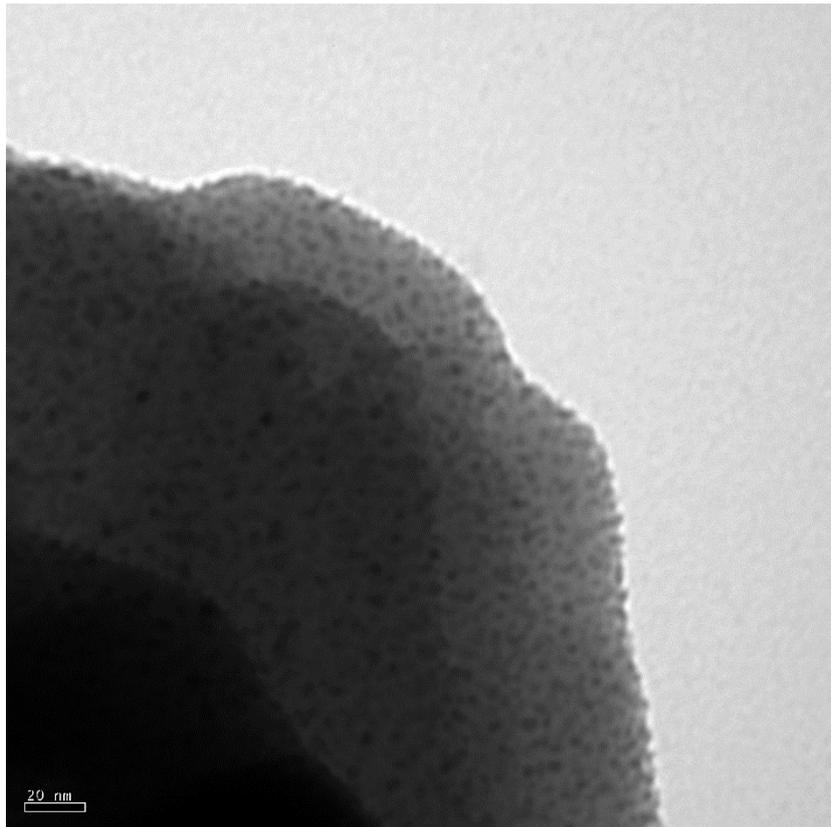


Figura IV.41: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(out).

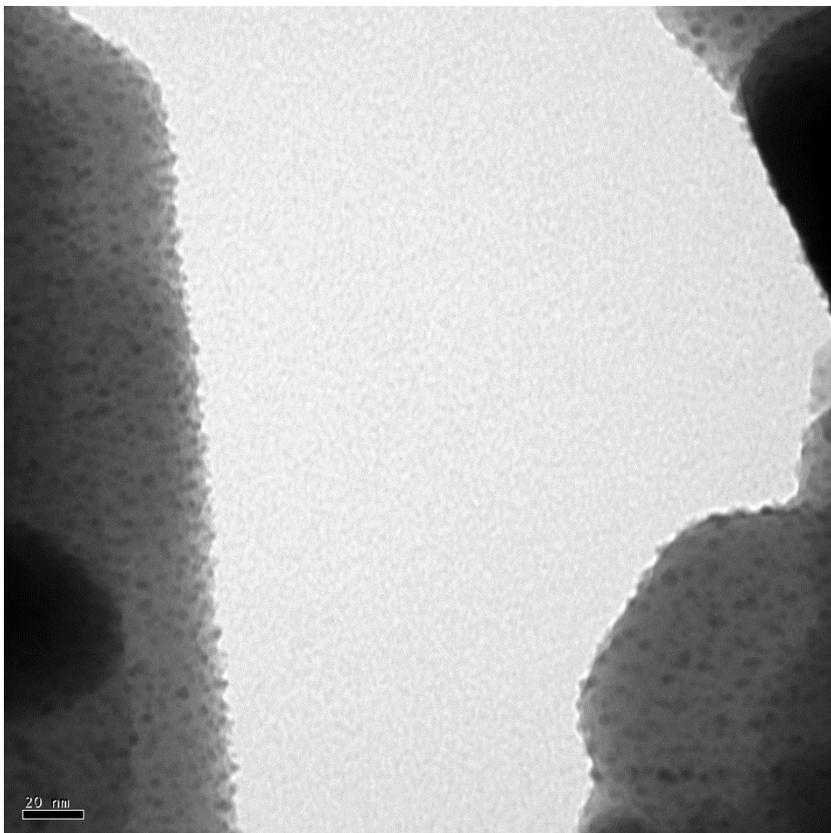


Figura IV.42: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-5(out).

Nas Figuras IV.43 a IV.45, são mostradas imagens dos catalisadores Co/H-ZSM-12(in) e Co/H-ZSM-12(out). Conforme dito anteriormente, a H-ZSM-12 possui formato cúbico e maior tamanho de cristal que a H-ZSM-5, e, por tais motivos, é difícil encontrar regiões com baixa densidade nas quais podem ser visualizadas de forma evidente a localização da fase metálica, assim como foi feito nos catalisadores Co/H-ZSM-5(in) e Co/H-ZSM-5(out).

No entanto, nas Figuras IV.43 e IV.44 é possível visualizar algumas regiões nas quais as nanopartículas parecem estar distribuídas no interior dos cristais dos catalisadores Co/H-ZSM-12(in), apresentando tamanhos de partícula aparentemente menores que 5 nm. Além disso, também é possível verificar a ocorrência de algumas poucas partículas de maior tamanho, aparentemente menores que 10 nm, as quais provavelmente se encontram-na superfície externa dos grãos.

Já na Figura IV.45, a qual apresenta a imagem de um catalisador Co/H-ZSM-12(out), há uma maior quantidade de nanopartículas de cobalto grandes e, sendo assim, depositadas na superfície externa destes cristais, conforme era o esperado para esta amostra.

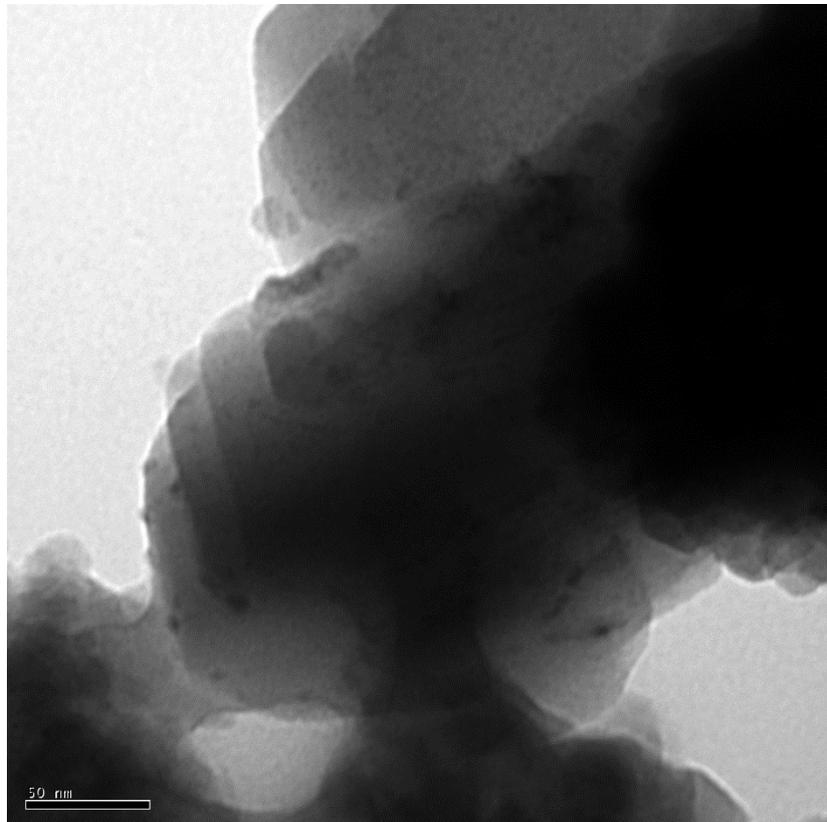


Figura IV.43: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-12(in).

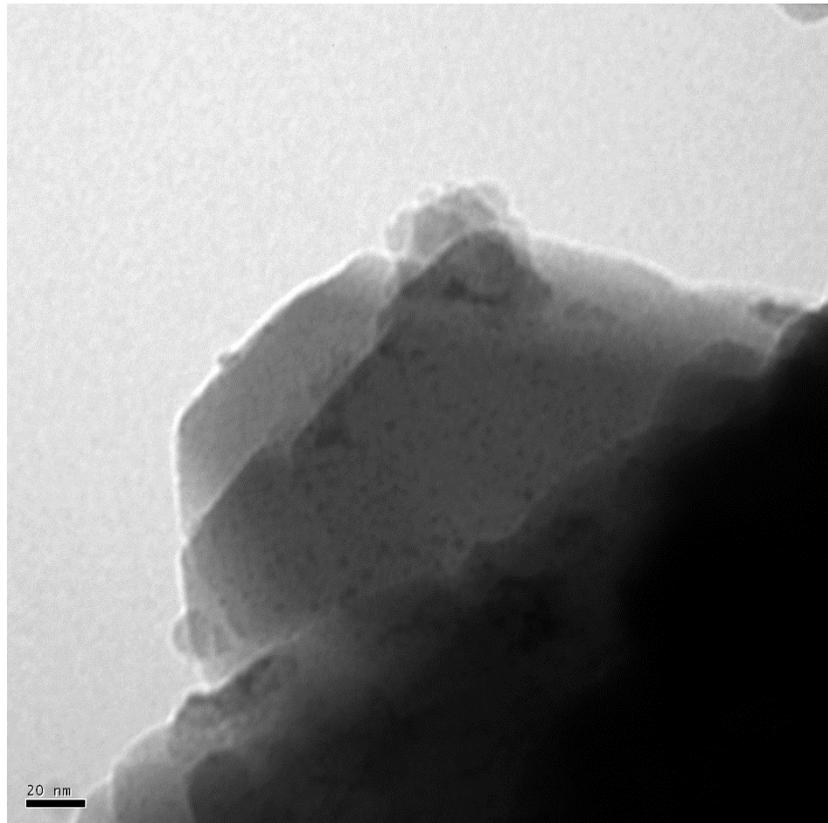


Figura IV.44: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-12(in).

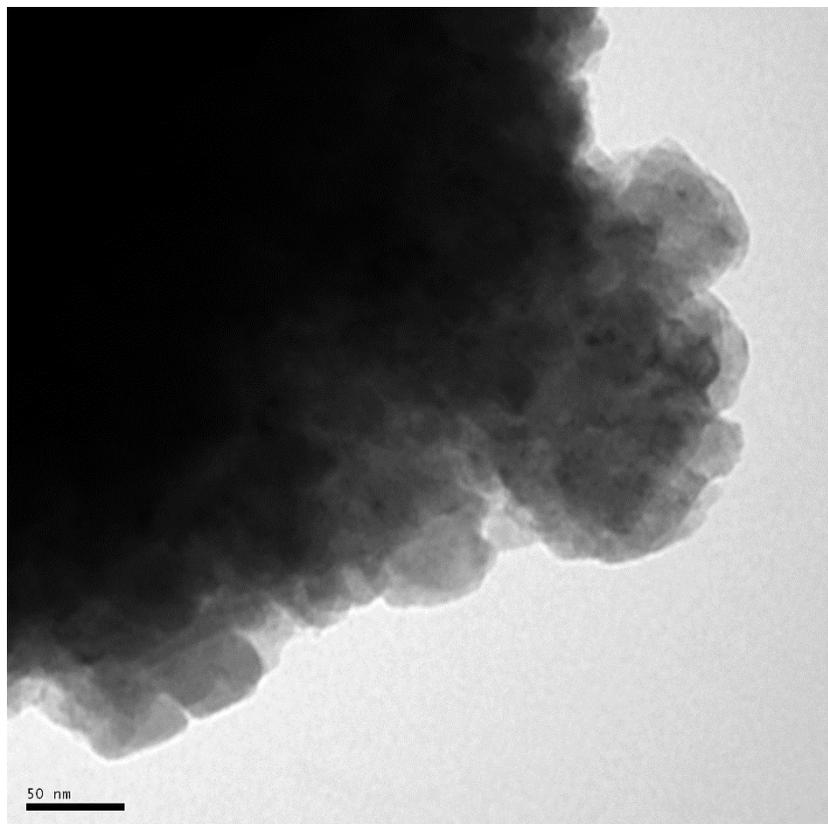


Figura IV.45: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-12(out).

Por fim, são mostradas nas Figuras IV.46 a IV.50 as imagens correspondentes aos catalisadores Co/H-MCM-22(in) e Co/H-MCM-22(out). Por meio das imagens relacionadas aos catalisadores Co-H-MCM-22(in) (Figuras IV.46 a IV.48), é possível visualizar a maior parte das partículas distribuídas de forma não-homogênea ou entre cristais. Isso ocorre, pois os aglomerados de cristais levaram à formação de porosidade intercrystalina com dimensão de mesoporos, conforme foi verificado pela análise de Fisissorção de N₂. Neste caso, grande parte da fase metálica dos catalisadores Co/H-MCM-22(in) ficou localizada nesta região, formando nanopartículas de elevado tamanho, em sua maioria aparentemente maiores que 10 nm.

Já nas Figuras correspondentes aos catalisadores Co/H-MCM-22(out) (Figuras IV.49 a V.50), é possível observar a presença da fase metálica distribuída de forma homogênea, com tamanhos menores que 5 nm, ratificando a localização do cobalto na superfície externa das zeólitas nessas amostras.

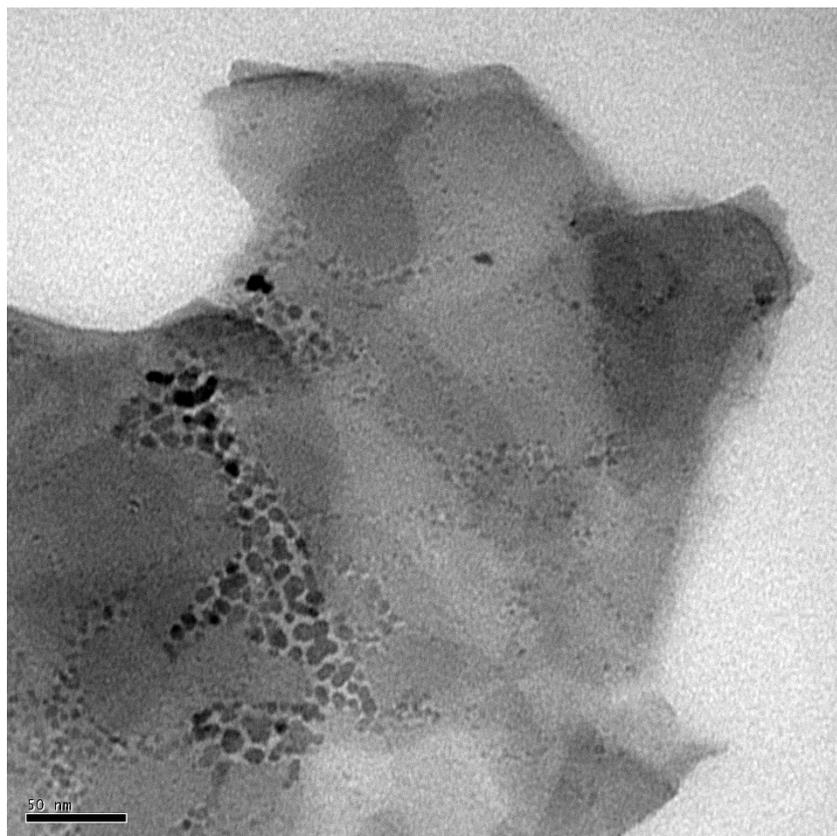


Figura IV.46: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(in).

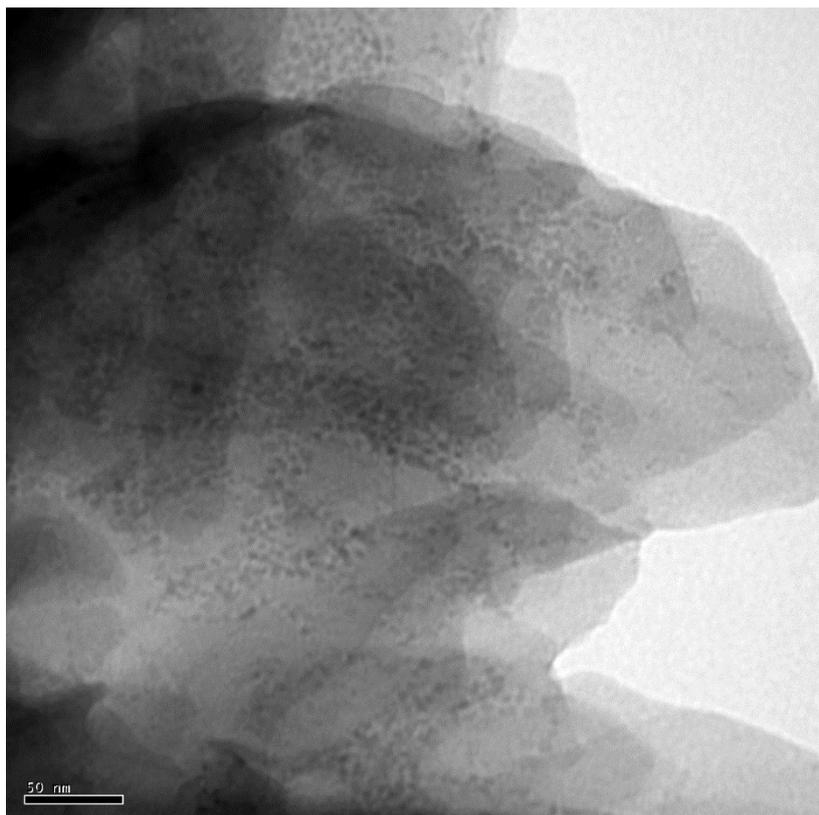


Figura IV.47: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(in).

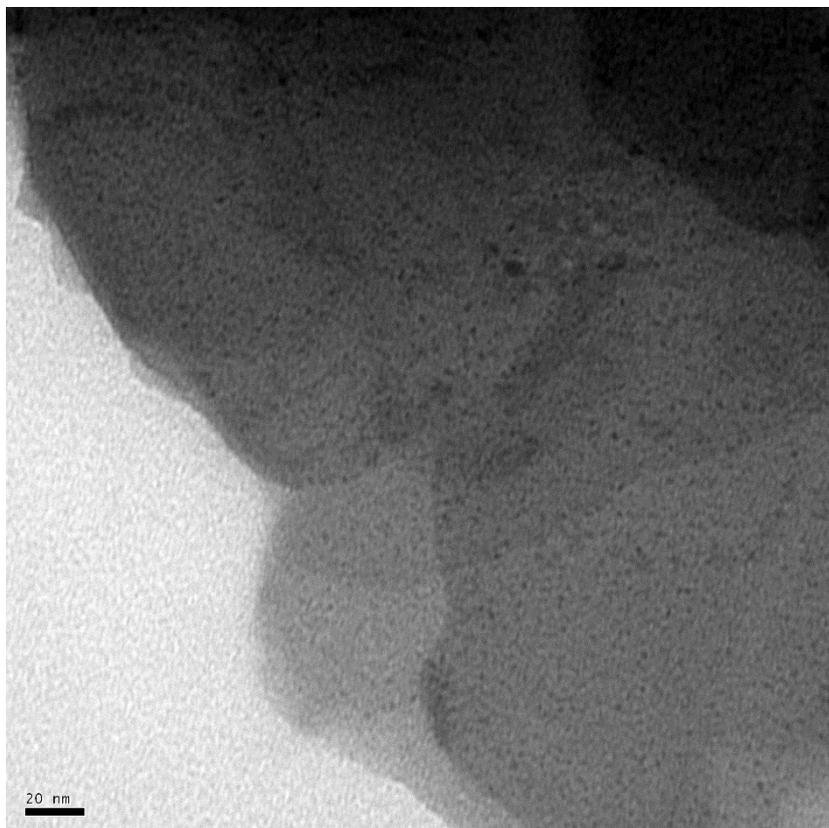


Figura IV.48: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(in).

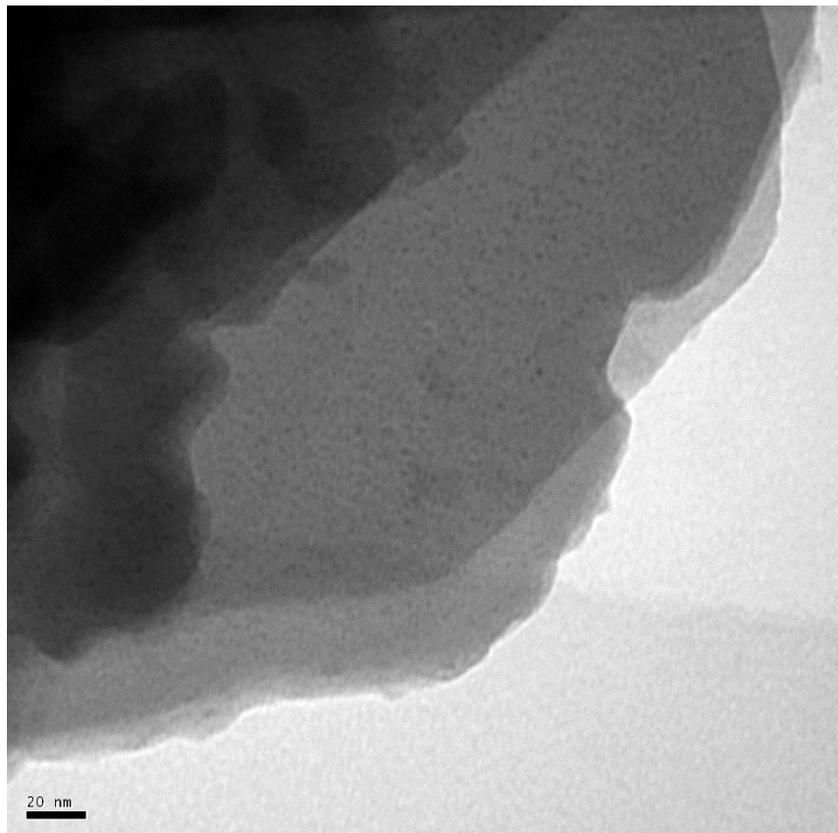


Figura IV.49: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(out).

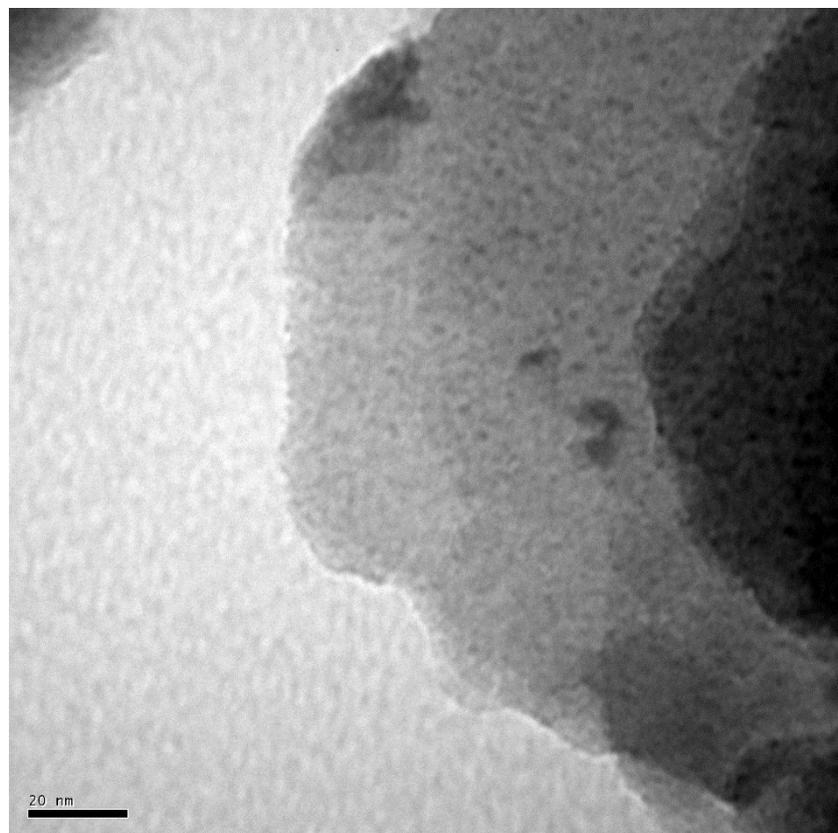


Figura IV.50: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-MCM-22(out).

Por meio das imagens obtidas, de maneira geral é possível verificar que apesar das características específicas de cada zeólita, o método de impregnação foi eficiente na deposição da fase metálica nas superfícies internas e externas do catalisador.

IV.2.3. Difração de Raios X

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por meio de análise de Difração de Raios X, a qual é apresentada nas Figuras IV.51 a IV.53. Observa-se que são visualizados para todos os catalisadores apenas os picos característicos das estruturas zeolíticas utilizadas como suportes, em conformidade com os difratogramas apresentados nas Figuras IV.1 a IV.3.

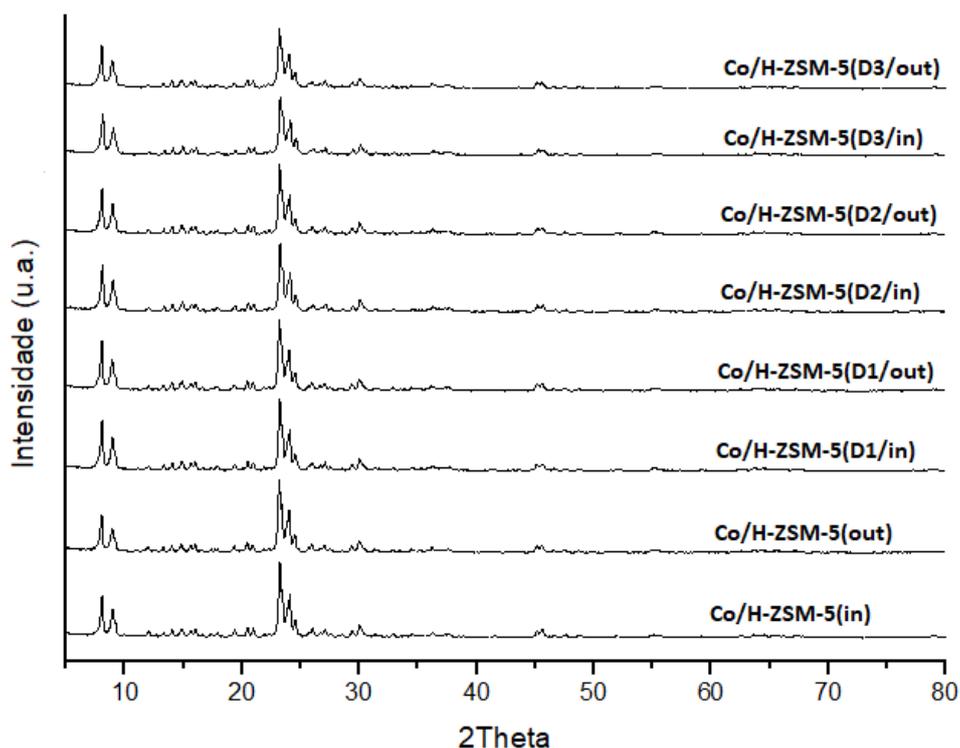


Figura IV.51: Difrações de Raios X dos catalisadores Co/H-ZSM-5.

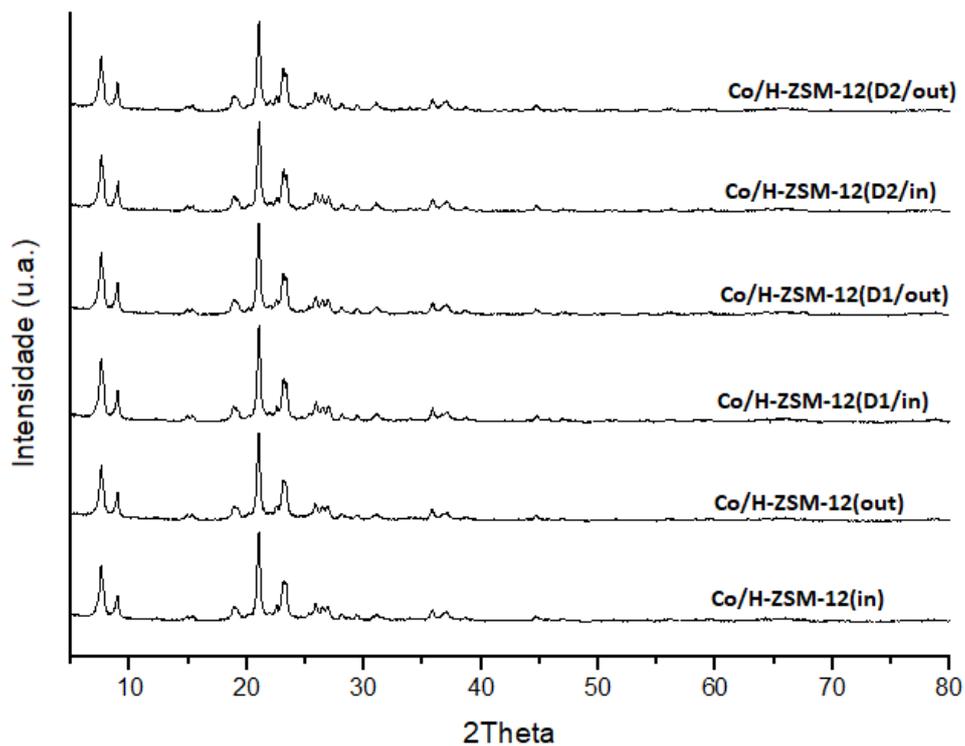


Figura IV.52: Difrações de Raios X dos catalisadores Co/H-ZSM-12.

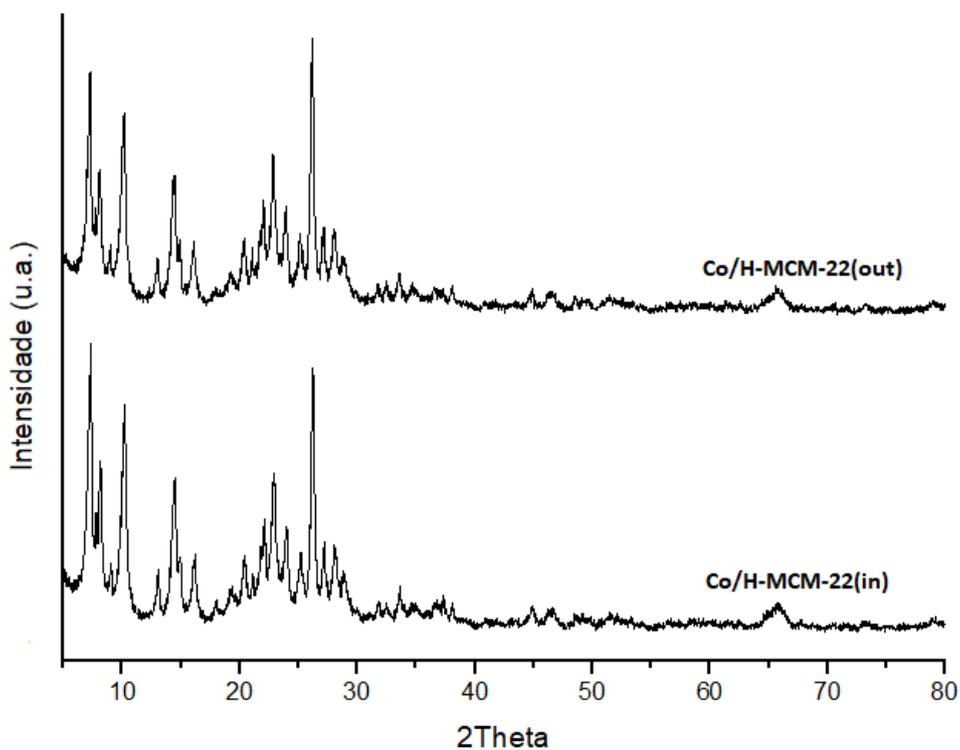


Figura IV.53: Difrações de Raios X dos catalisadores Co/H-MCM-22.

Os picos relacionados às espécies de cobalto não aparecem claramente nos difratogramas, provavelmente, pelo fato das mesmas se encontrarem bastante dispersas no suporte, e, conseqüentemente, apresentarem grande parte das nanopartículas com tamanho menor que 5 nm, conforme mostrado anteriormente nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Este comportamento ocorre devido ao fato da técnica de Difração de Raios X não ser sensível à presença de cristais de óxidos muito pequenos; neste caso, os picos se tornam muito largos e pouco intensos devido também ao baixo teor de cobalto (5% em massa), para serem identificados e medidos (KHODAKOV et al., 2007).

IV.2.4. Fisissorção de N₂

Nas Figuras IV.54 a IV.58 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores sintetizados. Observa-se que mesmo após a impregnação do cobalto, as amostras continuaram apresentando isotermas do tipo I, característica de materiais microporosos, e histereses, as quais indicam que houve manutenção dos mesoporos formados após a dessilicalização das zeólitas

As isotermas dos catalisadores Co/H-ZSM-5 apresentaram histerese do tipo H4 e os catalisadores Co/H-ZSM-12 e Co/H-MCM-22 apresentam histerese do tipo H3. Essas histereses caracterizam sólidos formados por agregados ou aglomerados de partículas formando poros tipo fenda com tamanho e formato uniforme (tipo H4) ou não uniforme (tipo H3).

Além disso, é possível verificar que as impregnações realizadas nas áreas internas e externas dos catalisadores não ocasionaram diferenças significativas no formato das isotermas.

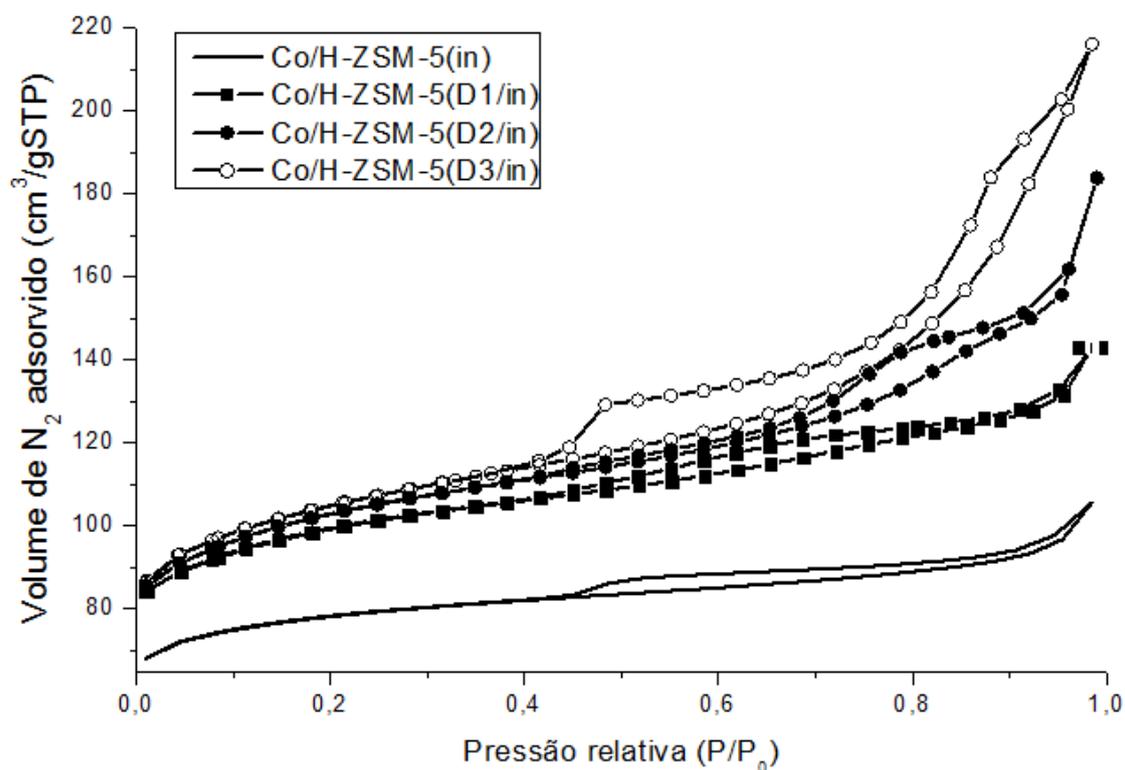


Figura IV.54: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 dos catalisadores Co/H-ZSM-5(in), Co/H-ZSM-5(D1/in), Co/H-ZSM-5(D2/in) e Co/H-ZSM-5(D3/in).

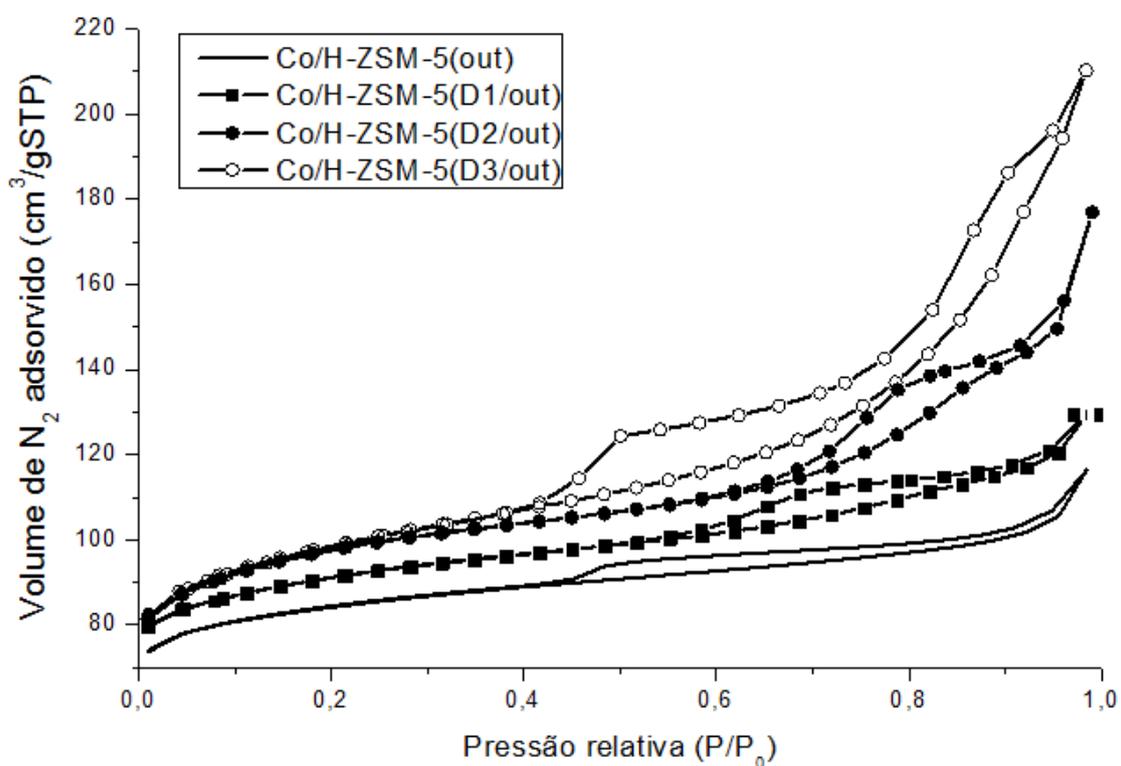


Figura IV.55: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 dos catalisadores Co/H-ZSM-5(out), Co/H-ZSM-5(D1/out), Co/H-ZSM-5(D2/out) e Co/H-ZSM-5(D3/out).

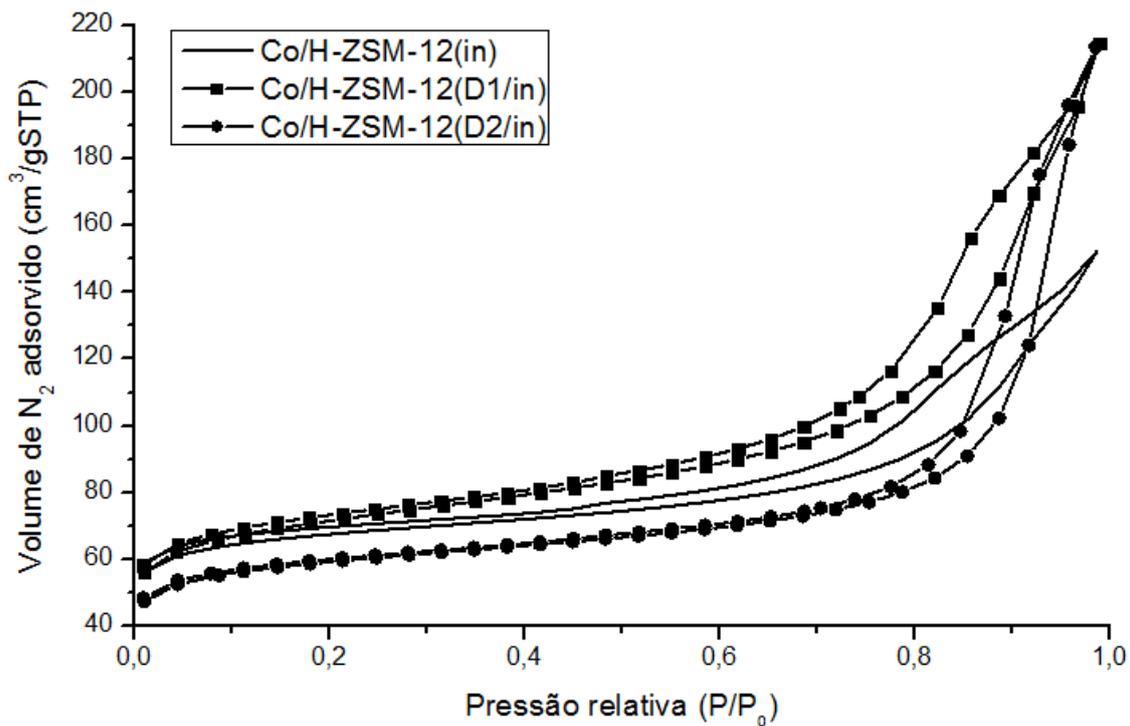


Figura IV.56: Isothermas de Adsorção/Dessorção de N_2 dos catalisadores Co/H-ZSM-12(in), Co/H-ZSM-12(D1/in) e Co/H-ZSM-12(D2/in).

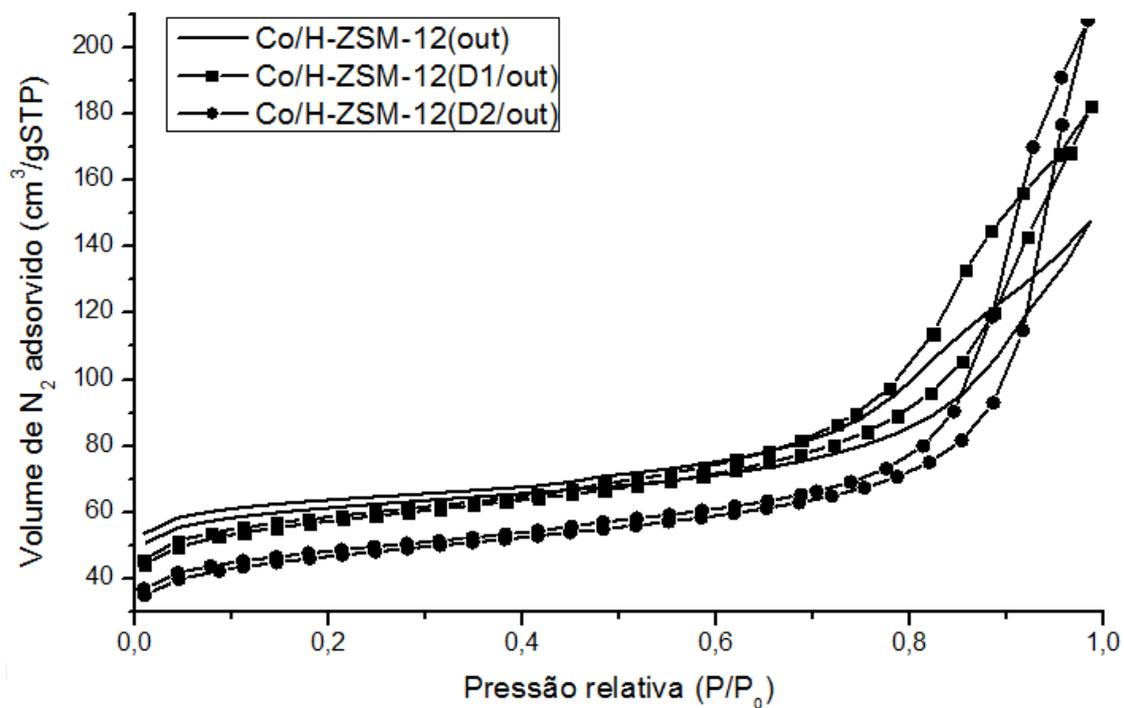


Figura IV.57: Isothermas de Adsorção/Dessorção de N_2 dos catalisadores Co/H-ZSM-12(out), Co/H-ZSM-12(D1/out) e Co/H-ZSM-12(D2/out).

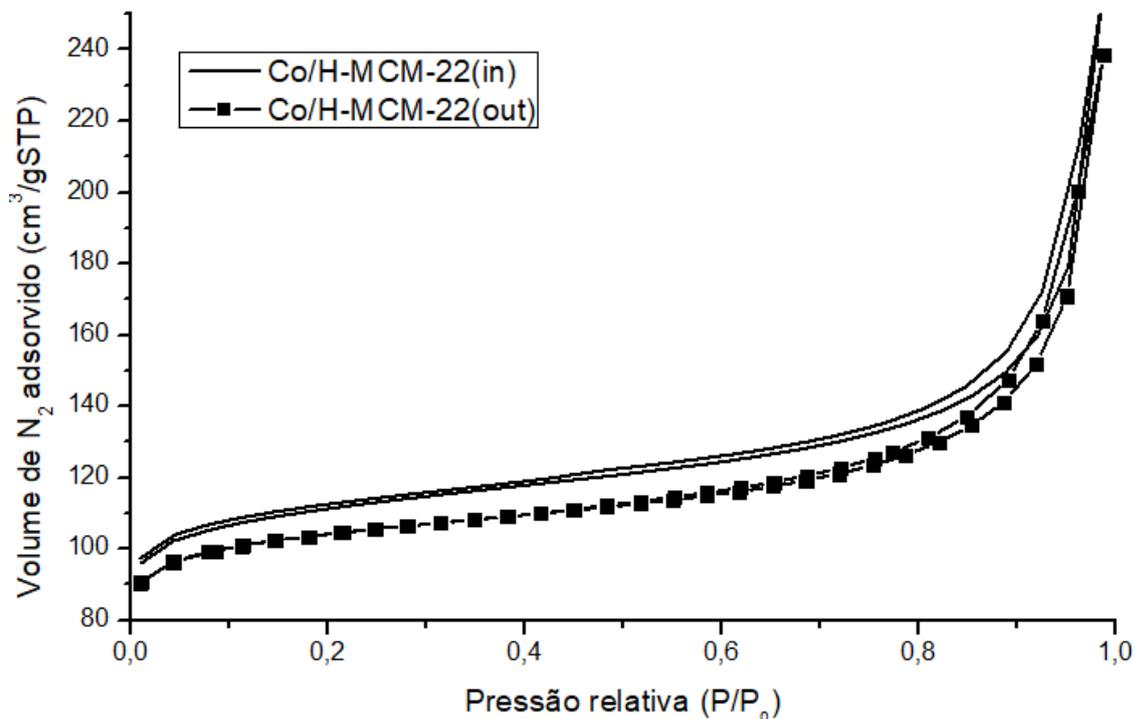


Figura IV.58: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ dos catalisadores Co/H-MCM-22(in) e Co/H-MCM-22(out).

Nas Figuras IV.59 e IV.60 é apresentada a distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores sintetizados, a qual foi calculada por meio do método BJH (BARRETT et al., 1951). É importante ressaltar que este método não calcula diâmetros de poros abaixo de 2 nm, pois abaixo desta faixa acredita-se que o N₂ não sofra mais condensação capilar (SUZUKI e OHARA, 2001).

Novamente, não é perceptível diferenças significativas na distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores nos quais a fase metálica foi impregnada na área externa e interna, respectivamente. Além disso, os perfis de distribuição são bastante semelhantes aos das zeólitas correspondentes a cada amostra, conforme apresentado anteriormente.

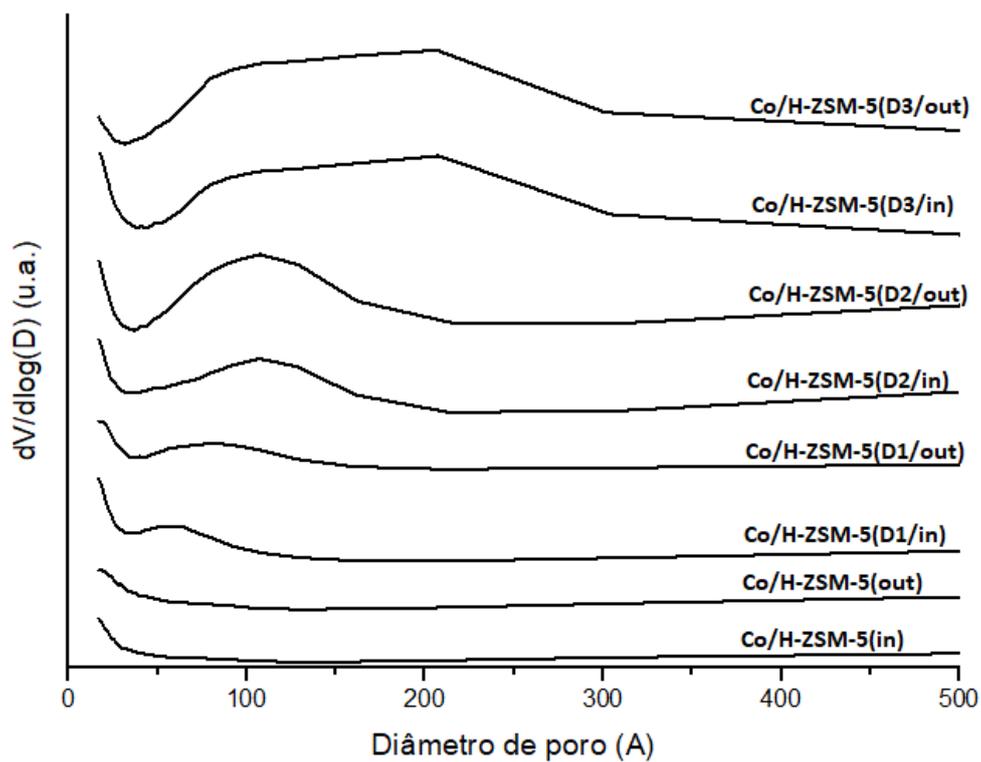


Figura IV.59: Distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores Co/H-ZSM-5 obtida pelo método BJH.

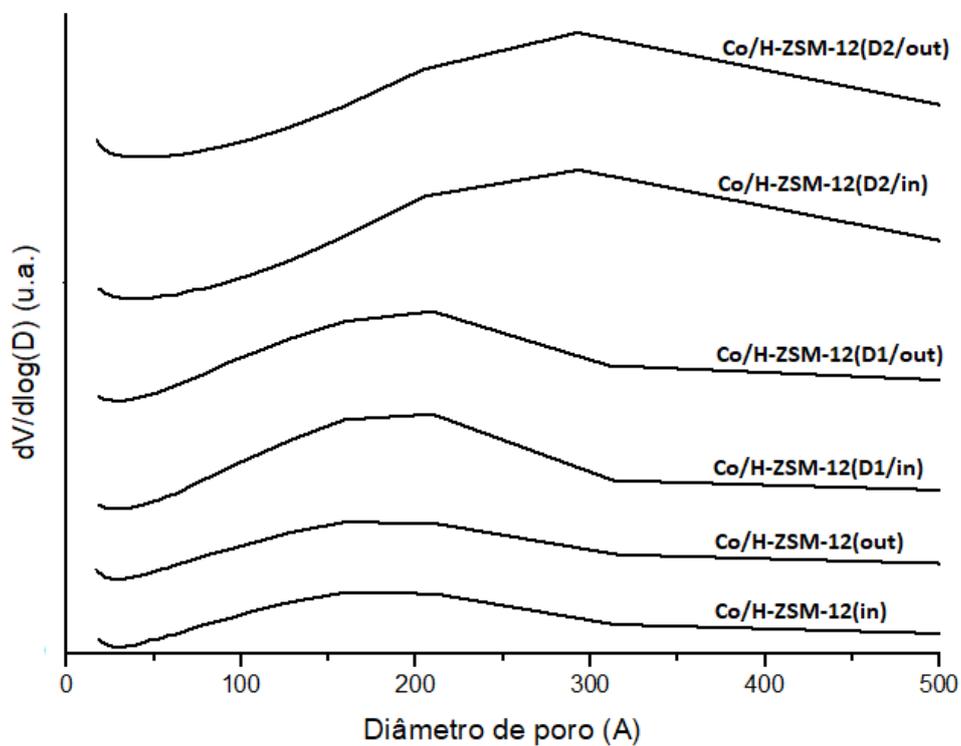


Figura IV.60: Distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores Co/H-ZSM-12 obtida pelo método BJH.

Na Tabela IV.7 são mostrados os parâmetros texturais das zeólitas e seus respectivos catalisadores. Observa-se que houve diminuição da área específica e de microporos após impregnação do cobalto devido ao bloqueio parcial dos poros, conforme já era esperado. No entanto, é interessante notar que essa diminuição é um pouco maior nos catalisadores em que a fase metálica se localiza na superfície externa, evidenciando uma maior probabilidade de aglomeração e conseqüente bloqueio de poros nestes catalisadores.

Tabela IV.7: Parâmetros texturais dos catalisadores sintetizados.

Amostras	A _{esp} ^a (m ² /g)	A _{micro} ^b (m ² /g)	A _{meso} ^c (m ² /g)	V _{total} ^d (cm ³ /g)	V _{micro} ^e (cm ³ /g)	V _{meso} ^f (cm ³ /g)	D _{meso} ^g (Å)
H-ZSM-5	344	284	37,2	0,21	0,11	0,08	-
Co/H-ZSM-5(in)	301	238	49,9	0,16	0,09	0,06	-
Co/H-ZSM-5(out)	325	255	55,7	0,18	0,10	0,07	-
H-ZSM-5(D1)	439	332	88,1	0,25	0,13	0,11	48,6
Co/H-ZSM-5(D1/in)	369	258	90,2	0,22	0,10	0,10	46,3
Co/H-ZSM-5(D1/out)	349	263	69,0	0,20	0,10	0,09	50,5
H-ZSM-5(D2)	453	321	114	0,33	0,13	0,19	66,1
Co/H-ZSM-5(D2/in)	380	254	106	0,28	0,10	0,17	63,4
Co/H-ZSM-5(D2/out)	363	256	88,9	0,27	0,10	0,16	71,7
H-ZSM-5(D3)	437	278	142	0,40	0,11	0,27	77,3
Co/H-ZSM-5(D3/in)	389	258	149	0,33	0,11	0,24	64,7
Co/H-ZSM-5(D3/out)	367	249	107	0,33	0,10	0,22	81,1
H-ZSM-12	311	236	64,9	0,28	0,09	0,18	-
Co/H-ZSM-12(in)	255	191	54,4	0,24	0,08	0,15	-
Co/H-ZSM-12(out)	231	171	57,0	0,23	0,07	0,16	-
H-ZSM-12(D1)	344	220	118	0,40	0,09	0,30	102
Co/H-ZSM-12(D1/in)	265	165	89,6	0,33	0,07	0,26	115
Co/H-ZSM-12(D1/out)	211	128	75,2	0,28	0,05	0,22	119
H-ZSM-12(D2)	263	169	78,0	0,40	0,07	0,32	164
Co/H-ZSM-12(D2/in)	227	159	58,5	0,33	0,06	0,26	180
Co/H-ZSM-12(D2/out)	176	99,2	90,7	0,33	0,04	0,29	129
H-MCM-22	523	421	89,6	0,41	0,16	0,24	-
Co/H-MCM-22(in)	430	337	81,0	0,40	0,13	0,26	-
Co/H-MCM-22(out)	405	328	68,9	0,37	0,13	0,24	-

^a Área específica determinada pelo método BET.

^b Área de microporos determinado pelo método t-plot.

^c Área de mesoporos determinada pelo método BJH.

^d Volume total de poros determinado a pressões relativas em torno de 0,99.

^e Volume de microporos determinado pelo método t-plot.

^f Volume de mesoporos determinado pelo método BJH.

^g Diâmetro de mesoporos determinado pelo método BJH.

De maneira geral, os demais parâmetros relacionados ao volume e diâmetro de poros do catalisador diminuíram conforme esperado ou em alguns casos praticamente não apresentaram variações significativas.

IV.2.5. Redução a Temperatura Programada

Sabe-se que a estrutura química das zeólitas exerce influência significativa nas interações metal-suporte e, conseqüentemente, na reducibilidade do catalisador (BESSEL, 1993). Por este motivo, é desejável saber e precisar as condições nas quais o precursor se reduz para dar origem à fase ativa e se tal processo ocorre em uma ou mais etapas com espécies de diferentes graus de reducibilidade. Uma técnica amplamente utilizada para alcançar estes objetivos é a redução a temperatura programada. Nas Figuras IV.61 a IV.65 são apresentados os resultados da referida análise para os catalisadores sintetizados.

Pelo menos dois picos são observados em todas os perfis de redução, os quais representam duas etapas de redução do Co_3O_4 . A primeira redução corresponde à transformação do Co_3O_4 em sua forma monóxida (CoO). Já a segunda redução corresponde à formação de cobalto metálico (Co^0) a partir do monóxido de cobalto (CoO). Além disso, em quase todos os perfis de redução há a presença de um terceiro pico em temperaturas maiores acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

A presença de picos a elevadas temperaturas sugere a presença de espécies de cobalto com forte interação com o suporte; possivelmente espécies de silicato de cobalto formadas durante a análise de Redução a Temperatura Programada pela reação de espécies de cobalto (CoO) altamente dispersas com o silício dos suportes zeolíticos (MARTÍNEZ et al., 2003). Isto pode ter ocorrido, já que foi impregnada uma quantidade de fase ativa relativamente baixa (5%), o que propicia uma maior dispersão da fase no catalisador. Além disso, os difratogramas de raios X já sugeriram a presença de partículas pequenas no catalisador em função da ausência de picos característicos da fase metálica.

Cabe aqui ressaltar, que espécies de cobalto (Co_3O_4) de tamanho muito pequeno também podem reduzir a elevadas temperaturas, não sendo, portanto, a presença destes picos relacionados somente à redução de silicatos (LIRA et al., 2008).

Desta maneira, observa-se pelas Figuras IV.61 e IV.62 que para os catalisadores suportados em H-ZSM-5 houve uma maior quantidade de espécies reduzidas a altas temperaturas, conforme foram menos brandas as condições da dessilicalização. Isto se deve ao fato de que a presença de poros maiores pode ter ocasionado uma maior dispersão da fase metálica e, conseqüentemente, um menor tamanho de partícula. No entanto, este comportamento não ocorreu para os catalisadores suportados em H-ZSM-12, como pode se visualizados nas Figuras IV.63 e IV.64.

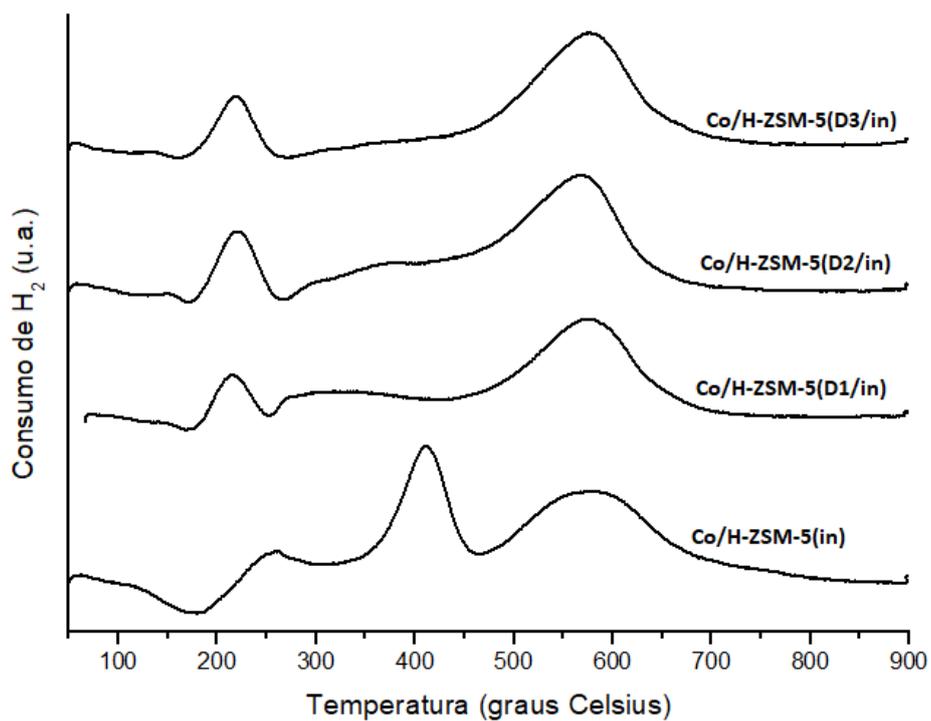


Figura IV.61: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-ZSM-5(in).

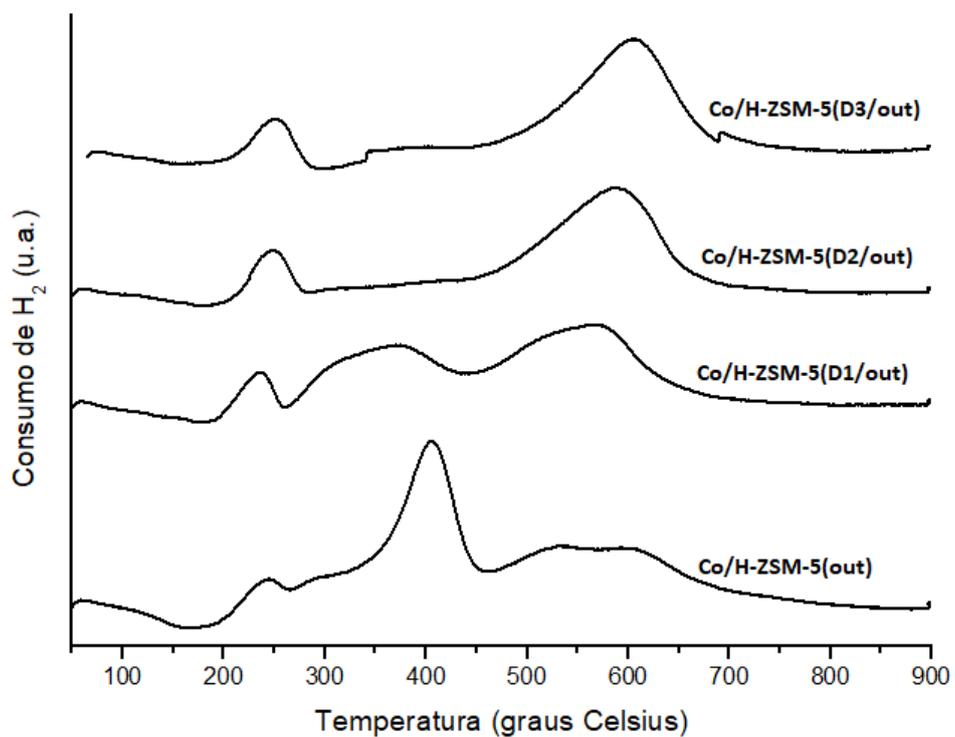


Figura IV.62: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-ZSM-5(out).

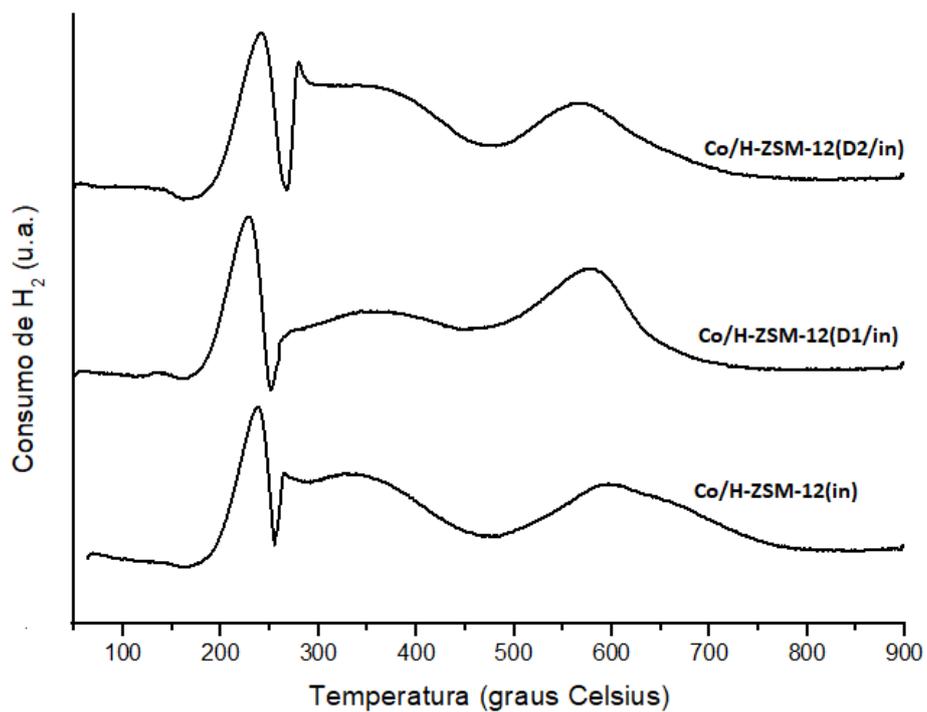


Figura IV.63: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-ZSM-12(in).

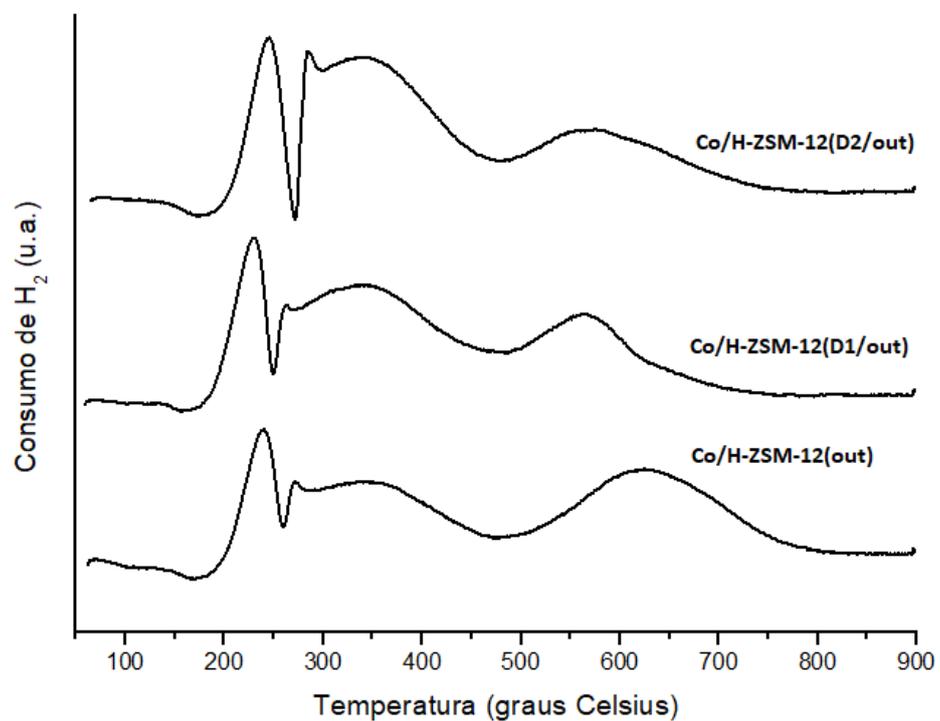


Figura IV.64: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-ZSM-12(out).

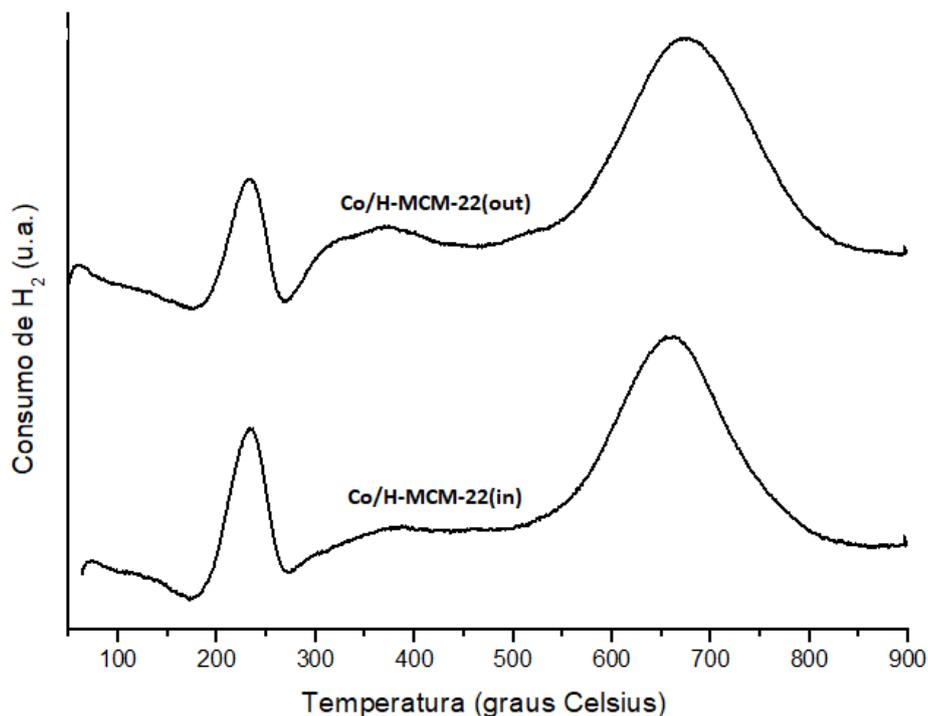


Figura IV.65: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/H-MCM-22(in) e Co/H-MCM-22(out).

Sabe-se que íons como os Al^{3+} podem incorporar na matriz da estrutura em espinélio do óxido de cobalto, já que os raios atômicos dos íons Al^{3+} e Co^{3+} são bastante similares ($r_{\text{Co}^{3+}}=0,63\text{\AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}}=0,54\text{\AA}$). A incorporação de íons Al^{3+} na estrutura em espinélio do Co_3O_4 resulta em uma menor reducibilidade do cobalto sem afetar aparentemente a dispersão da fase metálica (KHODAKOV, 2009). Isto pode justificar em parte o fato dos catalisadores Co/H-ZSM-12 possuírem menores quantidades de fases reduzidas a altas temperaturas, já que sua razão Si/Al é maior do que nos catalisadores Co/H-ZSM-5.

Na Tabela IV.8 são apresentados, em porcentagem, os graus de redução dos catalisadores sintetizados. Observa-se que todos os catalisadores suportados em zeólitas pentasil apresentaram maior grau de redução quando a fase ativa foi impregnada na superfície externa do suporte. Por outro lado, as diferenças dos graus de redução se tornaram menos amplas conforme o suporte apresentou maior tamanho de poros.

Isso pode ter ocorrido pelo fato dos átomos de hidrogênio não conseguirem alcançar parte da fase ativa que se encontra no interior dos poros do catalisador, fazendo com que o grau de redução nesses casos seja menor em relação aos catalisadores nos quais a fase ativa se encontra na área externa (MERINO et al., 2015). Além disso, partículas

localizadas no interior do suporte tendem a ser menores e podem interagir de maneira mais forte com o suporte, ocasionando um menor grau de redução do catalisador (YAO et al., 2014). Desta forma, conforme os poros se tornam maiores, esse efeito é menos evidente.

Tabela IV.8: Grau de redução dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Grau de redução (%)
Co/H-ZSM-5(in)	49,70
Co/H-ZSM-5(out)	62,74
Co/H-ZSM-5(D1/in)	34,35
Co/H-ZSM-5(D1/out)	46,59
Co/H-ZSM-5(D2/in)	36,33
Co/H-ZSM-5(D2/out)	36,44
Co/H-ZSM-5(D3/in)	34,01
Co/H-ZSM-5(D3/out)	34,64
Co/H-ZSM-12(in)	36,50
Co/H-ZSM-12(out)	41,25
Co/H-ZSM-12(D1/in)	39,32
Co/H-ZSM-12(D1/out)	41,73
Co/H-ZSM-12(D2/in)	42,28
Co/H-ZSM-12(D2/out)	44,42
Co/H-MCM-22(in)	33,65
Co/H-MCM-22(out)	29,21

Tal comportamento não ocorre para os catalisadores suportados na zeólita H-MCM-22, já que nestas amostras o grau de redução é maior no Co/H-MCM-22(in) do que no Co/H-MCM-22(out). Isto provavelmente se deve ao fato de grande parte das partículas impregnadas na superfície interna estarem localizadas em poros interpartículas, e, conseqüentemente, possuírem maior tamanho do que as impregnadas na superfície externa, conforme pôde ser visualizado nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

IV.3. Avaliação Catalítica frente à Síntese de Fischer-Tropsch

Os testes reacionais dos catalisadores frente à Síntese de Fischer-Tropsch são apresentados no presente tópico. A conversão de CO em função do tempo de reação para os catalisadores Co/H-ZSM-5, Co/H-ZSM-5(D2) e Co/H-ZSM-5(D3) é apresentada nas Figuras IV.66, IV.67 e IV.68, respectivamente. Observa-se, no geral, um leve aumento na conversão de CO e menor taxa de desativação nos catalisadores nos quais foram utilizados suportes com presença de mesoporos em relação aos catalisadores Co/H-ZSM-5(in) e Co/H-ZSM-5(out). Isto ocorreu, provavelmente, devido à maior acessibilidade das espécies aos sítios ativos ocasionada pelo menor bloqueio de poros.

Apesar da análise de Redução a Temperatura Programada ter apresentado o maior grau de redução para as amostras Co/H-ZSM-5(in) e Co/H-ZSM-5(out), deve-se levar em consideração que grande parte da redução nesses catalisadores ocorreu a elevadas temperaturas, as quais não foram alcançadas na redução prè-reação Fischer-Tropsch.

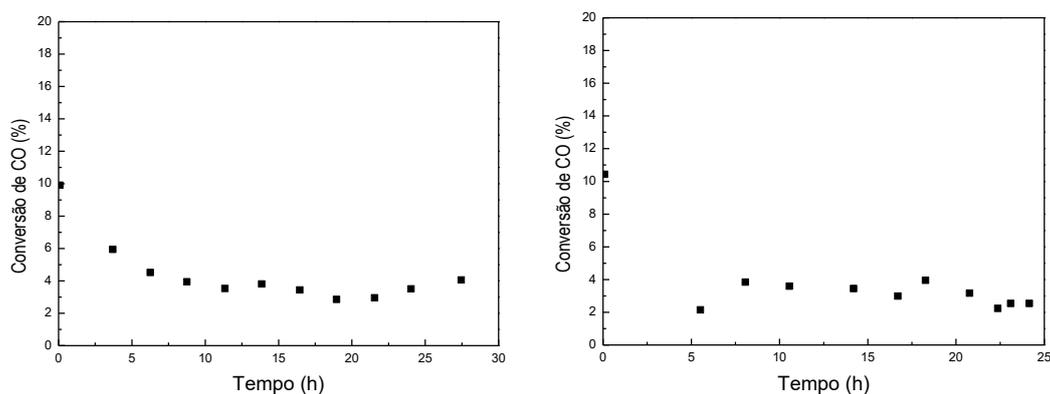


Figura IV.66: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-5(in) a esquerda e Co/H-ZSM-5(out) a direita.

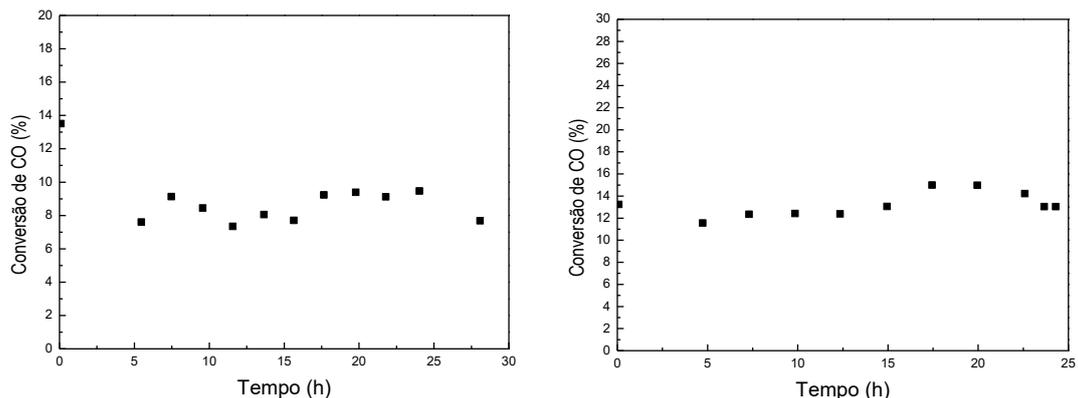


Figura IV.67: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-5(D2/in) a esquerda e Co/H-ZSM-5(D2/out) a direita.

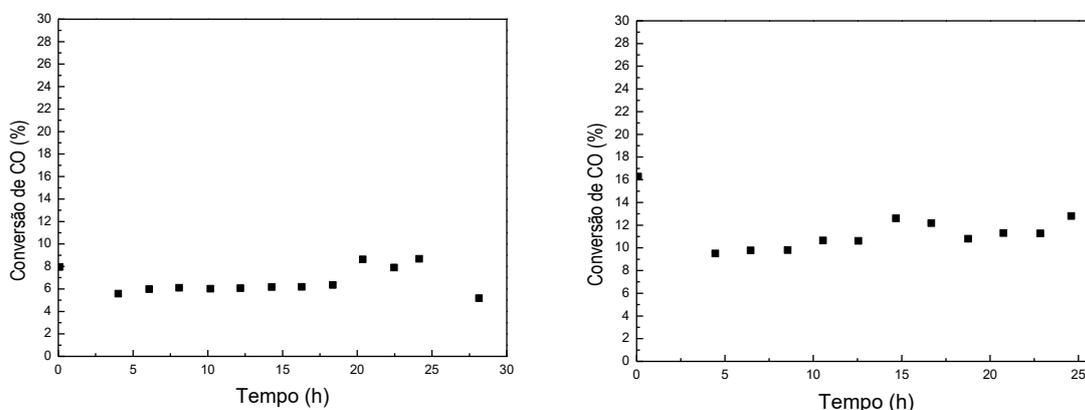


Figura IV.68: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-5(D3/in) a esquerda e Co/H-ZSM-5(D3/out) a direita.

Na Tabela IV.9 são apresentadas as seletividades para os catalisadores Co/H-ZSM-5 na Síntese de Fischer-Tropsch. Observa-se que quando se utiliza a zeólita H-ZSM-5 com razão Si/Al entre 20 e 30, a faixa intermediária de mesoporos, em torno de 10 nm, parece ser ideal para diminuição da produção de metano e aumento na produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. Tamanhos de poros muito grandes ou muito pequenos não propiciam essas características favoráveis ao catalisador. Além disso, o catalisador Co/H-ZSM-5(D2/in), o qual possui faixa intermediária de mesoporos e fase ativa localizada no interior dos poros, produz praticamente três vezes mais produtos na faixa de querosene do que o catalisador Co/H-ZSM-5(D2/out). Isto evidencia o efeito da seletividade de forma com um determinado tamanho de poros e estrutura zeolítica.

Tabela IV.9: Seletividades obtidas para os catalisadores Co/H-ZSM-5 na Síntese de Fischer-Tropsch.

Catalisador	Tempo/h	X _{CO} (%)	Seletividade (%)				
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇	C ₈ - C ₁₆	C ₁₇ ⁺
Co/H-ZSM-5(in)	0,1	10	45,5	37,3	7,4	2,7	7,1
Co/H-ZSM-5(in)	24	4	51,5	32,1	9,2	4,1	3,1
Co/H-ZSM-5(out)	0,1	10	49,0	30,8	6,3	2,3	11,6
Co/H-ZSM-5(out)	24	3	50,0	31,8	10,9	5,2	2,1
Co/H-ZSM-5(D2/in)	0,1	14	50,8	29,0	7,4	3,2	9,6
Co/H-ZSM-5(D2/in)	24	9	34,9	21,5	15,6	13,3	14,7
Co/H-ZSM-5(D2/out)	0,1	13	54,0	32,0	7,6	2,6	3,8
Co/H-ZSM-5(D2/out)	24	13	64,8	20,7	8,2	4,9	1,4
Co/H-ZSM-5(D3/in)	0,1	8	48,5	33,7	8,6	4,5	4,7
Co/H-ZSM-5(D3/in)	24	8	48,6	30,1	13,8	5,9	1,6
Co/H-ZSM-5(D3/out)	0,1	16	49,4	38,8	8,1	1,9	1,8
Co/H-ZSM-5(D3/out)	24	13	58,2	28,3	8,3	3,3	1,9

Cabe aqui ressaltar que a zeólita H-ZSM-5 apresentou a maior quantidade total de sítios ácidos dentre as estudadas. Isto, provavelmente, ocasionou a maior ocorrência de reações de craqueamento dentre os catalisadores. Por esse motivo, as conclusões expostas no parágrafo anterior estão estreitamente relacionadas com a acidez apresentada pela zeólita antes e após o tratamento de dessilicalização.

Isto ocorre, pois quando sítios ácidos estão próximos do ambiente de reação de Fischer-Tropsch em escala nanométrica, os hidrocarbonetos olefínicos podem adsorver nos sítios e craquear ou isomerizar-se antes de serem hidrogenizados no metal mais próximo. Da mesma forma, se os sítios ácidos estiverem longe das nanopartículas metálicas, os hidrocarbonetos estão mais propensos a escapar de reações catalisadas por sítios ácidos (SARTIPI et al., 2013b).

Uma característica indesejável apresentada por quase todos os catalisadores Co/H-ZSM-5, com exceção do Co/H-ZSM-5(D2/in), foi a elevada seletividade a metano, a qual alcançou valores em torno de 50% nas amostras avaliadas. Geralmente, a elevada seletividade a metano está relacionada a dois fatores: (1) presença de espécies de cobalto

parcialmente reduzidas, (2) maior fração H₂/CO nos poros do catalisador induzida por uma menor difusividade das moléculas de CO (KHODAKOV et al., 2002; MADON e IGLESIA, 1994).

Conforme explanado anteriormente, as amostras analisadas provavelmente apresentaram elevada quantidade de espécies não reduzidas, haja visto que por meio da análise de Redução a Temperatura programada, grande parte da fase ativa reduziu a elevadas temperaturas. Sendo assim, esta característica contribuiu de maneira significativa com a elevada seletividade a metano apresentada por estes catalisadores. Além disso, a adsorção de CO em espécies de cobalto não reduzidas pode catalisar a reação de *shift*, e, conseqüentemente, aumentar a fração H₂/CO na superfície do catalisador (WANG et al., 2015).

Para elucidar melhor os resultados, foram calculados os valores do fator de probabilidade de crescimento de cadeia (α) para os catalisadores avaliados após um tempo de reação de 24 horas. Os valores obtidos para os catalisadores Co/H-ZSM-5 estão apresentados na Tabela IV.10.

Tabela IV.10: Fator de probabilidade e de crescimento de cadeia dos catalisadores Co/H-ZSM-5.

Amostra	α
Co/H-ZSM-5(in)	0,66
Co/H-ZSM-5(out)	0,71
Co/H-ZSM-5(D2/in)	0,73
Co/H-ZSM-5(D2/out)	0,72
Co/H-ZSM-5(D3/in)	0,61
Co/H-ZSM-5(D3/out)	0,68

Como se pode observar, o maior valor de probabilidade de cadeia na faixa do querosene de aviação é obtido para o catalisador Co/H-ZSM-5(D2/in), conforme já era esperado. Os demais catalisadores, apresentaram menores valores para o parâmetro analisado, confirmando as justificativas apresentadas anteriormente para a ocorrência de elevada seletividade a metano e baixa seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa nos demais catalisadores.

Nas Figuras IV.69, IV.70 e IV.71 são apresentadas as conversões de CO em função do tempo de reação para os catalisadores Co/H-ZSM-12, Co/H-ZSM-12(D1) e Co/H-ZSM-12(D2).

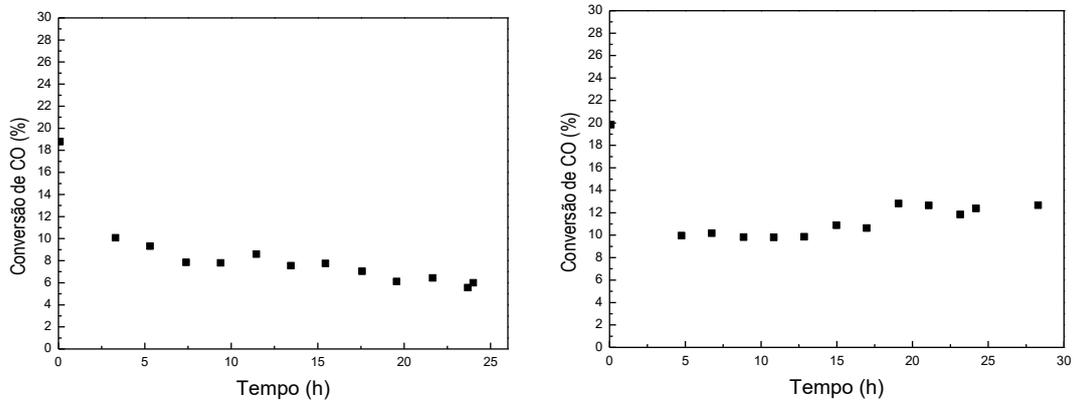


Figura IV.69: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-12(in) a esquerda e Co/H-ZSM-12(out) a direita.

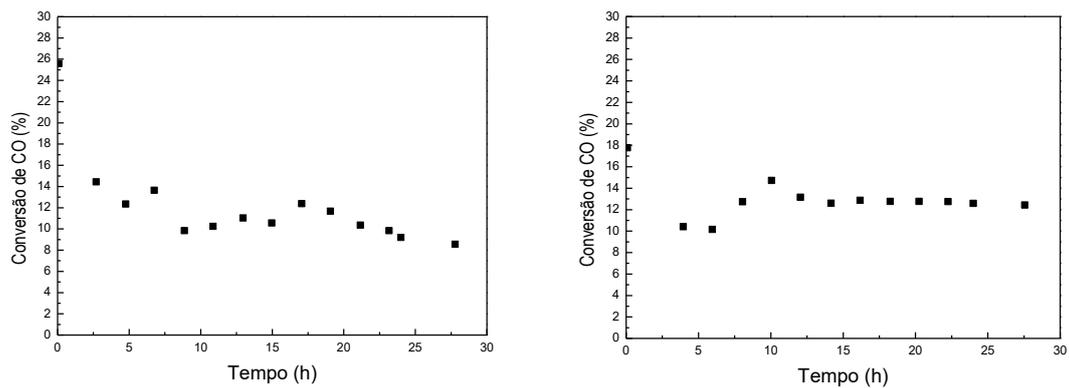


Figura IV.70: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-12(D1/in) a esquerda e Co/H-ZSM-12(D1/out) a direita.

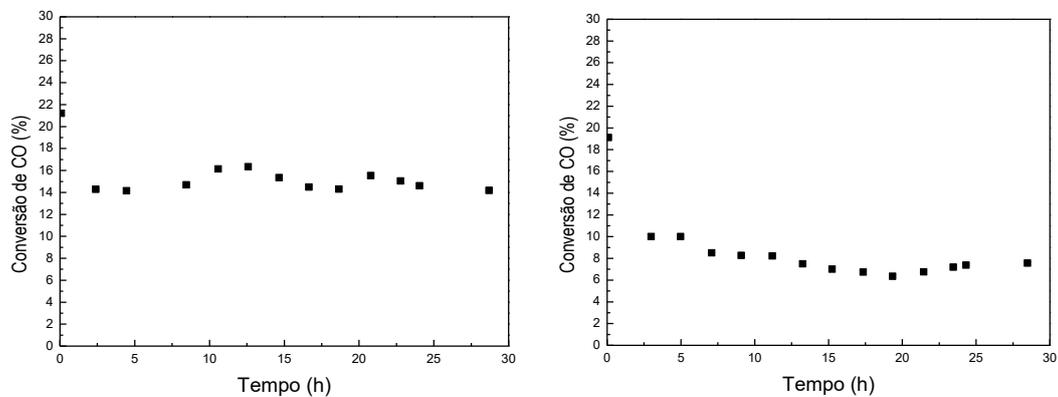


Figura IV.71: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-ZSM-12(D2/in) a esquerda e Co/H-ZSM-12(D2/out) a direita.

Observa-se nas figuras anteriores que houve um leve aumento na conversão de CO e menor taxa de desativação em relação aos catalisadores Co/H-ZSM-5. Esta característica provavelmente foi propiciada pela maior quantidade de espécies de cobalto reduzidas a menores temperaturas, conforme foi verificado por meio da análise de Redução a Temperatura Programada.

Na Tabela IV.11 são apresentadas as seletividades para os catalisadores Co/H-ZSM-12 na Síntese de Fischer-Tropsch.

Tabela IV.11: Seletividades obtidas para os catalisadores Co/H-ZSM-12 na Síntese de Fischer-Tropsch.

Catalisador	Tempo/ h	X _{CO} (%)	Seletividade (%)				
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇	C ₈ -C ₁₆	C ₁₇ ⁺
Co/H-ZSM-12(in)	0,1	19	19,4	14,6	25,4	38,1	2,5
Co/H-ZSM-12(in)	24	6	20,6	12,4	10,2	11,7	45,1
Co/H-ZSM-12(out)	0,1	20	27,9	20,2	24,9	25,0	2,0
Co/H-ZSM-12(out)	24	12	28,9	20,6	13,8	13,3	23,4
Co/H-ZSM-12(D1/in)	0,1	25	17,1	14,7	24,8	39,1	4,3
Co/H-ZSM-12(D1/in)	24	9	15,0	11,6	13,5	16,7	43,2
Co/H-ZSM-12(D1/out)	0,1	18	25,0	23,7	28,7	20,5	2,1
Co/H-ZSM-12(D1/out)	24	12	16,2	13,3	13,3	16,0	41,2
Co/H-ZSM-12(D2/in)	0,1	21	25,3	18,8	29,5	26,1	0,3
Co/H-ZSM-12(D2/in)	24	15	27,3	16,7	13,3	14,5	28,2
Co/H-ZSM-12(D2/out)	0,1	19	36,0	25,3	25,9	11,7	1,1
Co/H-ZSM-12(D2/out)	24	7	28,9	18,8	12,5	13,4	26,4

A partir da análise da Tabela IV.11, é possível verificar que na maioria dos catalisadores há maior formação de compostos na faixa do querosene de aviação no início da reação e menor ocorrência de compostos C₁₇⁺. No entanto, com o passar do tempo, quando provavelmente a reação já alcançou o regime permanente, ocorre o

comportamento inverso, ou seja, diminui-se a formação de hidrocarbonetos na faixa C₈-C₁₆ e aumenta-se a formação de hidrocarbonetos C₁₇⁺.

Observa-se também uma diferença significativa nos catalisadores Co/H-ZSM-12(in) e Co/H-ZSM-12(out) após 24 horas de reação. A presença de fase ativa no interior do catalisador parece potencializar a formação de hidrocarbonetos C₁₇⁺, produzindo o dobro de produtos nessa faixa de hidrocarbonetos em relação ao catalisador Co/H-ZSM-12(out). Isto evidencia o efeito de seletividade de forma da H-ZSM-12 e da baixa quantidade de sítios ácidos presentes no catalisador em relação à quantidade apresentada pela zeólita H-ZSM-5.

Já os catalisadores Co/H-ZSM-12(D1/in) e Co/H-ZSM-12(D1/out) convergiram para seletividades semelhantes após um período maior de reação. Isso pode ter ocorrido pelo fato do tamanho relativamente elevado dos grãos da zeólita, simultaneamente com a presença de mesoporos, ter favorecido o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos para o interior dos grãos, no caso dos catalisadores Co/H-ZSM-12(D1/out), principalmente, quando a fase ativa se encontrava na boca dos poros. Esta hipótese pode justificar a seletividade bastante semelhante de ambos catalisadores.

Além disso, a presença de faixa intermediária de mesoporos (10 nm, aproximadamente) nos catalisadores Co/H-ZSM-12(D1/in) e Co/H-ZSM-12(D1/out) resultou na menor formação de metano dentre os catalisadores Co/H-ZSM-12 avaliados, devido ao fato de acelerar o transporte de massa das espécies envolvidas na reação.

Por fim, nos catalisadores Co/H-ZSM-12(D2/in) e Co/H-ZSM-12(D2/out) percebe-se a ocorrência de seletividades bastante semelhantes ao catalisador Co/H-ZSM-12(out). Isto ocorre, pois, nesta situação, a presença de poros muito grandes anula o efeito de seletividade de forma do catalisador, principalmente devido à maior perda de cristalinidade, fazendo com que o crescimento de cadeia aconteça sem influência significativa da estrutura e acidez da zeólita, assim como no catalisador Co/H-ZSM-12(out). Portanto, nesses catalisadores, a área de mesoporos apresentou comportamento de área externa, conforme já havia sido mencionado na literatura (GIL et al., 2010).

Dessa maneira, assim como nos catalisadores Co/H-ZSM-5, a maior quantidade de produtos formados na faixa do querosene ocorreu para catalisadores que apresentam uma faixa intermediária de mesoporos, no caso da H-ZSM-12, em torno de 10 nm.

Além disso, pode-se inferir que houve um supercrescimento da cadeia nos catalisadores depois de 24 horas de reação, provavelmente devido a efeitos de seletividade de forma, tamanho dos grãos e menor quantidade total de sítios ácidos apresentados pelas

zeólitas, a qual impediu uma maior seletividade de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

É de conhecimento geral que parafinas com comprimentos de cadeia muito longos não possuem o correto ponto de ebulição para serem aplicados como combustível. Por este motivo, estes produtos podem ser processados em unidades de hidrocrackeamento e/ou isomerização, formando gasolina ricas em isoparafinas e octano, além de olefinas leves para aplicações petroquímicas (MARTÍNEZ et al., 2008).

Com o intuito de não se questionar o método de impregnação utilizado e a consequente localização da fase ativa nos catalisadores, basta constatar os distintos comportamentos das amostras no início da reação. As principais diferenças consistiram na maior formação de produtos na faixa do querosene e menor formação de metano nos catalisadores “in” do que nos catalisadores “out”. Este comportamento pode ocorrer tanto devido a rápidas reações secundárias quanto a efeitos estéricos que restringem o crescimento da cadeia na faixa C₈-C₁₆ no início da reação (CARVALHO et al., 2017).

De forma análoga aos catalisadores Co/H-ZSM-5, foram calculados os valores do fator de probabilidade de crescimento de cadeia (α) para os catalisadores Co/H-ZSM-12 após um tempo de reação de 24 horas. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela IV.12.

Tabela IV.12: Fator de probabilidade e de crescimento de cadeia dos catalisadores Co/H-ZSM-12.

Amostra	α
Co/H-ZSM-12(in)	0,77
Co/H-ZSM-12(out)	0,76
Co/H-ZSM-12(D1/in)	0,78
Co/H-ZSM-12(D1/out)	0,78
Co/H-ZSM-12(D2/in)	0,71
Co/H-ZSM-12(D2/out)	0,71

Concordando com a análise das seletividades obtidas para os catalisadores Co/H-ZSM-12, os catalisadores Co/H-ZSM-12(D1/in) e Co/H-ZSM-12(D1/out), apresentaram o maior valor de probabilidade de crescimento de cadeia na faixa do querosene de aviação, conforme mostrado na Tabela IV.12.

Por fim, na Figura IV.72 é apresentada a conversão de CO em função do tempo de reação para os catalisadores Co/H-MCM-22(in) e Co/H-MCM-22(out). Pode-se verificar que o catalisador se manteve bastante estável durante o período de reação, evidenciando ausência de ocorrência significativa de sinterização da fase ativa e desativação das amostras.

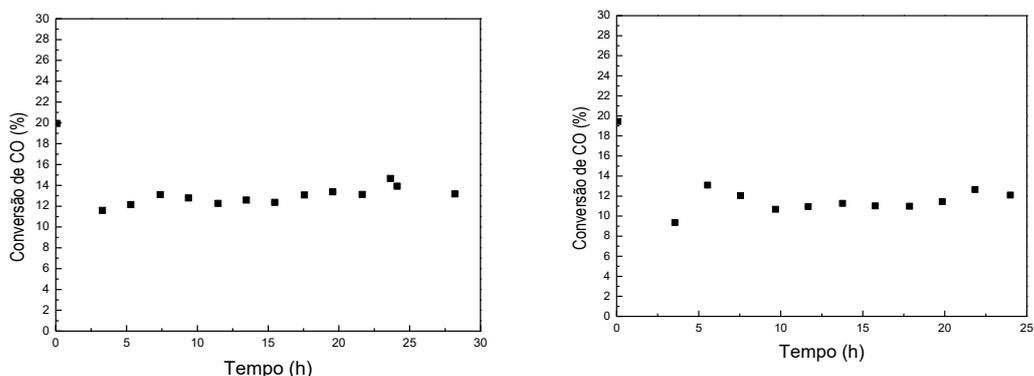


Figura IV.72: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/H-MCM-22(in) a esquerda e Co/H-MCM-22(out) a direita.

Na Tabela IV.13 são apresentadas as seletividades para os catalisadores Co/H-MCM-22 na Síntese de Fischer-Tropsch.

Tabela IV.13: Seletividades obtidas para os catalisadores Co/H-MCM-22 na Síntese de Fischer-Tropsch.

Catalisador	Tempo/ h	X_{CO} (%)	Seletividade (%)				
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇	C ₈ -C ₁₆	C ₁₇ ⁺
Co/H-MCM-22(in)	0,1	20	44,0	39,0	14,0	2,1	0,9
Co/H-MCM-22(in)	24	13	25,2	19,1	15,2	13,5	27,0
Co/H-MCM-22(out)	0,1	19	42,3	38,3	14,8	3,0	1,6
Co/H-MCM-22(out)	24	12	28,3	20,7	10,6	9,2	31,2

Diferente do comportamento apresentado pelos catalisadores Co/H-ZSM-5 e Co/H-ZSM-12 sem presença de mesoporos, os catalisadores Co/H-MCM-22 apresentaram aumento na seletividade de hidrocarbonetos C₈-C₁₆ e diminuição da formação de metano após 24 horas de reação. Isto evidencia, em partes, a influência do efeito da estrutura da zeólita para este catalisador, além de um supercrescimento da cadeia de hidrocarbonetos para a faixa C₁₇⁺, assim como ocorreu nos catalisadores Co/H-ZSM-12.

No caso dos catalisadores Co/H-MCM-22(in), observou-se pelas microscopias eletrônicas de transmissão grande quantidade de fase metálica em poros interpartícula, os quais não sofrem influência dos efeitos de seletividade de forma da estrutura catalítica. Além disso, pode-se dizer que essa fase ativa se aproxima mais do comportamento da fase ativa presente na superfície externa do que na superfície interna dos catalisadores, já que a seletividade de ambos catalisadores Co/H-MCM-22 são bastante semelhantes.

Cabe ressaltar aqui também, que as seletividades apresentadas pelos catalisadores Co/H-MCM-22 são bastante semelhantes às aquelas apresentadas pelos catalisadores Co/H-ZSM-12(D2/in), Co/H-ZSM-12(D2/out) e Co/H-ZSM-12(out), evidenciando mais ainda o carácter “out” das amostras em questão.

De maneira equivalente aos catalisadores anteriormente apresentados, foram calculados os valores dos fatores de probabilidade de crescimento de cadeia (α) para os catalisadores Co/H-MCM-22 após um tempo de reação de 24 horas. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela IV.14.

Tabela IV.14: Fator de probabilidade e de crescimento de cadeia dos catalisadores Co/H-MCM-22.

Amostra	α
Co/H-MCM-12(in)	0,76
Co/H-MCM-12(out)	0,79

Apesar do cálculo levar em consideração a faixa de hidrocarbonetos do querosene, o maior valor de alfa foi apresentado para o catalisador Co/H-MCM-22(out), o qual apresentou menor seletividade de hidrocarbonetos nesta faixa do que o catalisador Co/H-MCM-22(in). No entanto, houve maior formação de hidrocarbonetos C₁₇₊ no catalisador Co/H-MCM-22(out) do que no Co/H-MCM-22(in), o que pode justificar esse maior valor do parâmetro obtido.

Com o objetivo de visualizar melhor o comportamento dos catalisadores em diferentes momentos da análise, são mostrados nas Figuras IV.73 e IV.74 os gráficos de distribuição dos produtos na Síntese de Fischer-Tropsch para os catalisadores avaliados após 0,1 e 24 horas de reação.

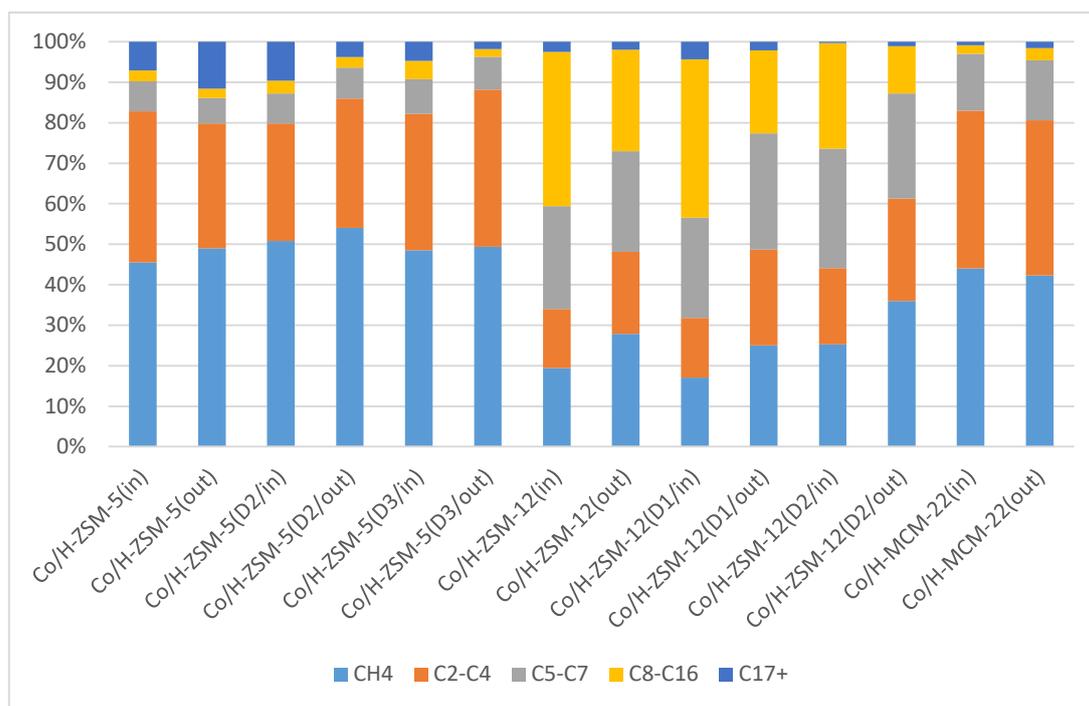


Figura IV.73: Distribuição de produtos na Síntese de Fischer-Tropsch após 0,1 h de reação.

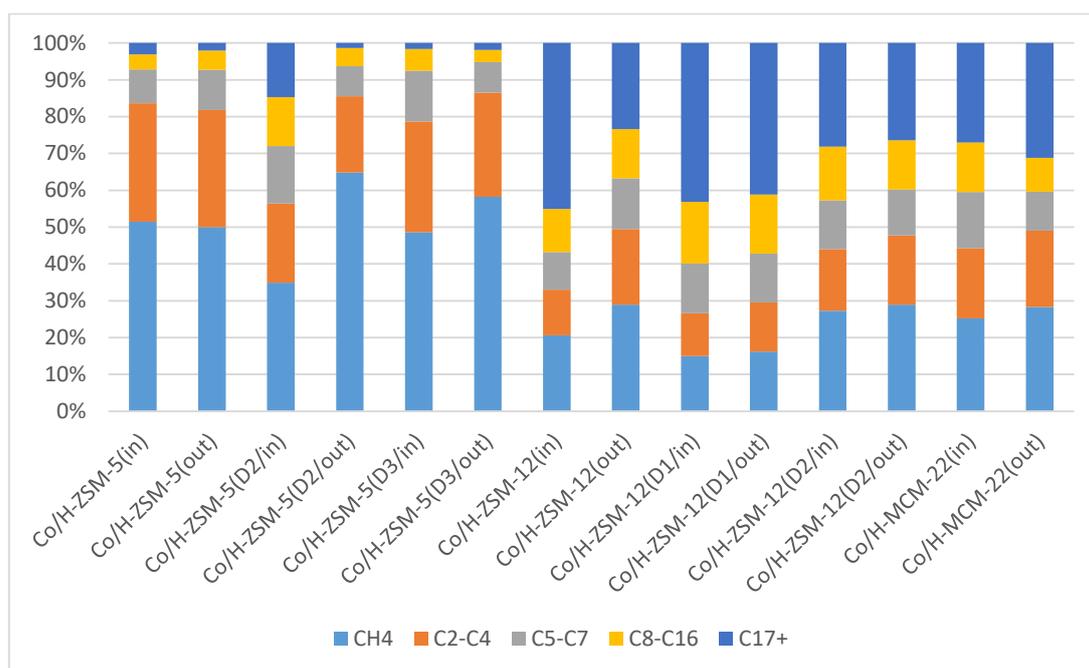


Figura IV.74: Distribuição de produtos na Síntese de Fischer-Tropsch após 24 h de reação.

Para avaliar o comportamento de distribuição dos produtos apresentados deve-se levar em consideração que os produtos olefínicos primários obtidos a partir da Síntese de Fischer-Tropsch tradicional são as α -olefinas, as quais são, principalmente, etileno e propileno, que são muito ativas em readsorverem no metal ativo e iniciarem novas cadeias

de hidrocarbonetos que continuam a crescer e posteriormente desorvem formando hidrocarbonetos maiores (KIBBY et al., 2013). Esta reação secundária leva a uma maior formação de C_5^+ e menor seletividade a metano e olefinas conforme o tempo de residência aumenta.

De fato, os efeitos da readsorção das olefinas se tornam mais evidentes nos catalisadores Co/H-ZSM-12 e Co/H-MCM-22, em diferentes períodos da reação, já que a seletividade a CH_4 e C_2-C_4 diminui e a de C_5^+ aumenta em praticamente todos os catalisadores após 24 horas de reação. Isto ocorre, pois, este comportamento se torna mais influente conforme a concentração de olefinas aumenta com o tempo de residência e conversão de CO.

Além disso, a maior seletividade a C_{17}^+ nos catalisadores Co/H-ZSM-12(in), Co/H-ZSM-12(D1/in) e Co/H-ZSM-12(D1/out) também sugere a ocorrência de readsorção de compostos olefínicos. Isto pois os poros da estrutura zeolítica são preenchidos com hidrocarbonetos líquidos durante a síntese, causando “slowdowns” na remoção de olefinas reativas as quais são readsorvidas e propiciam o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos (IGLESIA et al., 1993b apud RYTTER et al., 2016).

Nos catalisadores Co/H-ZSM-5 os efeitos da readsorção de olefinas podem não ser tão significativos e presentes devido ao reduzido tamanho da fase ativa, conforme foi mostrado nas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Redução a Temperatura Programada. Isso ocorre, pois, a adsorção de moléculas de monóxido de carbono tipo ponte são mais facilmente formadas em partículas de cobalto maiores, sendo estas moléculas muito mais ativas que as do tipo linear, as quais são formadas principalmente em partículas de cobalto de tamanho reduzido. Assim, a maior atividade decorre do fato das moléculas com ligação tipo ponte possuírem a ligação CO mais fraca e serem mais facilmente dissociadas a carbono e oxigênio (XIONG et al., 2011). Desta forma, um aumento da concentração de CH_x ($1 < x < 3$ menor ou igual) sobre partículas maiores podem propiciar o ganho do crescimento de cadeia, o qual ocorre também por meio da readsorção de olefinas, e, assim, aumentar a seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa.

Os resultados apresentados ainda sugerem que uma maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa é obtida a partir de moderada restrição difusional, a qual pode alterar os efeitos esperados para uma determinada quantidade de sítios ácidos. Sabe-se que as restrições difusionais dependem do tamanho do cristal e porosidade da zeólita, além da densidade dos sítios de Co no interior do catalisador (IGLESIA, 1997). No

entanto, para um dado tipo de espécie molecular, haverá um tamanho e formato de poros ótimo para sorção, o qual irá favorecer sua conversão catalítica, e este efeito pode agir separadamente ou em conjunto com a força ácida (SASTRE e CORMA, 2009).

No caso dos catalisadores Co/H-ZSM-5, a inserção de poros em torno de 10 nm foi determinante para o aumento na seletividade dos hidrocarbonetos C₈-C₁₆ nos catalisadores Co/H-ZSM-5(in), os quais apresentaram seletividade quase três vezes maior que os catalisadores Co/H-ZSM-5(out). No entanto, esta maior seletividade a C₈-C₁₆ foi acompanhada também por um valor de seletividade equivalente a hidrocarbonetos C₁₇⁺.

Já nos os catalisadores Co/H-ZSM-12, a inserção de poros em torno de 15 nm propiciou a maior seletividade a hidrocarbonetos C₈-C₁₆, a qual, curiosamente, foi maior no início da reação. Além de também ter apresentado o aumento da seletividade a C₁₇⁺ após 24 horas de reação, comportamento bastante diferente ao que ocorreu nos catalisadores Co/H-ZSM-5.

Uma diferença notória entre os catalisadores Co/H-ZSM-5 e Co/H-ZSM-12 é a morfologia dos grãos. Os cristais em formato de placas hexagonais da H-ZSM-5, com comprimento e largura de 100 e 200 nm, respectivamente, fornecem muitas regiões nas quais as moléculas percorrem curtos caminhos de difusão. Por outro lado, na H-ZSM-12 o formato cúbico apresentado, com arestas em torno de 600 nm, fornece às moléculas trajetórias com distâncias mais similares em qualquer direção, o que sugere pelos resultados um maior crescimento de cadeia tanto na faixa C₈-C₁₆ quanto na faixa C₁₇⁺. Nesse caso, os catalisadores Co/H-ZSM-12(in) foram duas vezes mais seletivos a C₁₇⁺ do que os catalisadores Co/H-ZSM-12(out).

Além disso, o comportamento dos catalisadores Co/H-ZSM-5 e Co/H-ZSM-12 não deve ser justificado apenas pela quantidade total de sítios ácidos e tamanho de nanopartículas metálica. Isto porque os catalisadores Co/H-MCM-22(out) apresentaram aparentemente tamanho de partícula bastante reduzido e acidez semelhante ao catalisador Co/H-ZSM-5(D2/out), e as seletividades se mostraram bastante diferentes.

Os testes reacionais realizados sugerem que uma maior seletividade a C₈-C₁₆ para um catalisador na Síntese de Fischer-Tropsch depende de vários fatores relacionados. A escolha do suporte zeolítico é de extrema importância, já que as seletividades obtidas a partir de catalisadores com diferentes zeólitas são bastantes distintas. A inserção de mesoporos nos suportes com tamanhos entre 10 e 15 nm, proporcionaram uma maior seletividade a hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação. No entanto, a presença de longos caminhos difusionais, devido à morfologia do cristal da zeólita, podem

aumentar demasiadamente a quantidade de hidrocarbonetos C_{17+} , o que não é algo tão interessante no contexto em questão.

Outro fator importante a ser ressaltado é a acidez dos catalisadores. Aparentemente houve maior ocorrência de reações de craqueamento nos catalisadores mais ácidos, no entanto, só a análise dessa característica não é suficiente para definir a acidez “ideal” dos catalisadores para maximizar a produção de hidrocarbonetos na faixa C_8-C_{16} . Isto se dá porque a presença de porosidade adicional pode alterar o comportamento esperado para uma determinada quantidade de sítios ácidos, além de alterar também a proporção de sítios ácidos fracos e fortes de acordo com o tipo de zeólita.

Finalmente, deve-se considerar que o efeito positivo sobre a seletividade à faixa C_8-C_{16} se deve a presença da fase ativa na superfície interna dos catalisadores é mais evidente quando a zeólita apresenta caminhos mais longos para difusão das moléculas. Além disso, dentre os catalisadores testados, o Co/H-ZSM-12 com inserção adicional de poros em torno de 10 nm foi o que se mostrou mais promissor na obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação. De acordo com os resultados obtidos no início da análise, seletividades em torno de 40% a hidrocarbonetos C_8-C_{16} podem ser alcançadas, além de baixas seletividades a CH_4 e C_{17+} (aproximadamente 20 e 3%, respectivamente), no entanto, este comportamento não se mantém após a reação alcançar o regime permanente. Isto sugere que ajustes no tamanho do grão e acidez das zeólitas poderiam otimizar a seletividade a C_8-C_{16} após longos períodos de reação.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

No presente trabalho foram preparados catalisadores utilizando as zeólitas H-ZSM-5, H-ZSM-12 e H-MCM-22 com diferentes tamanhos de poros inseridos por meio de tratamento de dessilicalização. Além disso, a fase ativa foi impregnada separadamente nas superfícies interna e externa dos catalisadores. Tais procedimentos tiveram como objetivo avaliar a influência da estrutura zeolítica e da inserção adicional de poros na seletividade a hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação por meio da Síntese de Fischer-Tropsch.

Foi possível inserir porosidade adicional nas zeólitas pentasil utilizando condições brandas durante o tratamento de dessilicalização. O que não foi possível com a zeólita H-MCM-22, a qual apresentou colapso da estrutura após o tratamento, chegando a perder mais de 80% de sua cristalinidade inicial. Dessa maneira, só foi possível utilizar esta zeólita sem a presença de mesoporos.

As análises de Fisissorção de Nitrogênio e Microscopia Eletrônica de Transmissão mostraram que o método de impregnação ao ponto úmido, até então utilizado apenas em nanotubos de carbonos, permitiu a inserção da fase ativa nas superfícies internas e externas das zeólitas, separadamente.

Por meio da Síntese de Fischer-Tropsch foi possível verificar que os catalisadores Co/H-ZSM-5 apresentaram, no geral, elevada seletividade a metano, a qual provavelmente foi causada pelos curtos caminhos de difusão presentes nas zeólitas, elevada acidez e, também, pela baixa quantidade de fase ativa reduzida, já que a análise de Redução a Temperatura Programada mostrou que neste catalisador grande parte da redução ocorria a elevadas temperaturas, as quais não são atingidas na ativação da amostra realizada antes da reação. Os resultados também mostram que o tamanho reduzido da partícula não leva necessariamente à produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, devido provavelmente à forma como as moléculas de monóxido de carbono tendem a serem adsorvidas nestes catalisadores.

Nos catalisadores Co/H-MCM-22 não foi possível verificar o efeito da estrutura zeolítica, pois nos catalisadores Co/H-MCM-22(in) houve ocorrência de fase ativa localizadas em regiões interpartículas, as quais não sofrem influência direta da estrutura zeolítica. Neste caso, tanto os catalisadores Co/H-MCM-22(in) quanto os Co/H-MCM-22(out) apresentaram comportamento predominantemente característico de fase ativa presente na superfície externa.

Já os catalisadores Co/H-ZSM-12 foram os que apresentaram maior potencial em produzir hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação por meio da Síntese de Fischer-Tropsch. No entanto, a maior seletividade a estes hidrocarbonetos ocorre no início da reação, alcançando seletividades em torno de 40%. Após maiores períodos de reação ocorre um supercrescimento das moléculas produzindo grande quantidade de hidrocarbonetos C₁₇₊, as quais alcançaram seletividades em torno de 40%. Isto provavelmente se deve à presença de longos caminhos de difusão e baixa acidez presente no catalisador. Além disso, nos catalisadores Co/H-ZSM-12 observou-se que quando a zeólita apresenta cristalinidades abaixo de 50%, não é possível avaliar mais o efeito da estrutura zeolítica, já que neste caso o catalisador adquire o mesmo comportamento de fase ativa localizada na superfície externa. Ademais, em catalisadores com presença de mesoporos e elevado tamanho de cristal, o crescimento dos hidrocarbonetos pode tender a ocorrer no interior da estrutura zeolítica, mesmo quando a fase ativa está presente na superfície externa.

Por fim, infere-se que para se obter elevada seletividade a hidrocarbonetos C₈-C₁₆, na faixa do querosene de aviação, deve-se avaliar separadamente cada estrutura zeolítica utilizada como suporte no catalisador. Nos catalisadores que utilizaram zeólitas pentasil, a inserção de mesoporos entre 7 e 10 nm parece ser ideal para aumentar a seletividade de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação pelo fato de proporcionar caminhos de difusão propícios à formação de C₈-C₁₆ e manter a cristalinidade das estruturas em torno de 90%. No entanto, para se diminuir a seletividade a hidrocarbonetos C₁₇₊, após maiores períodos de reação, ajustes no tamanho do cristal, acidez da zeólitas e /ou alteração nas condições de reação são necessários.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

- AIR TRANSPORT ACTION GROUP. **Our climate plan**. Disponível em: <http://aviationbenefits.org/environmental-efficiency/aviation-and-climate-change/our-climate-plan/> Acesso em: 10 de março de 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2017) BR**, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 23 de fevereiro de 2018.
- ALMEIDA, E. L. F., DUNHAM, F. B., BOMTEMPO, J. V., BICALHO, R. G. **O Renascimento de uma Tecnologia Madura: O processo Fischer-Tropsch de Conversão de Gás em Combustíveis Líquidos**. 2002. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: . Acesso em: 04 de agosto de 2012.
- ARAÚJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; MOURA, J. A.; PEDROSA, A. M. G. Crystallization of ZSM-12 Zeolite with Different Si/Al Ratio. **Adsorption**, v.11, p.159-165, 2005.
- ASTM D 1655. **Standard Specification for Aviation Turbine Fuels**, American Society for Testing and Materials, 2006.
- ASTM D 7566. **Standard Specification for Aviation Turbine Fuels Containing Synthesized Hydrocarbons**, American Society for Testing and Materials, 2014.
- BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6th Revised Edition, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association: Elsevier, 2007.
- BAO, B.; EL-HALWAGI, M. M.; ELBASHIR, N. O. Simulation, integration, and economic analysis of gas-to-liquid processes. **Fuel Processing Technology**, v.91, n.7, p.703-713, 2010.

- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v.73, p.373-383, 1951.
- BARTHOMEUF, D. Zeolite Acidity Dependence on Structure and Chemical Environment. Correlations with Catalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v.17, p.49-71, 1987.
- BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v.114, n.27, p.10834-10843, 1992.
- BERTRAND-DRIRA, C.; CHENG, X-W.; CACCIAGUERRA, T.; TRENS, P.; MELINTE, G.; ERSEN, O.; MINOUX, D.; FINIELS, A.; FAJULA, F.; GERARDIN, C. Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.213, p.142-149, 2015.
- BESSEL, S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.126, p.235-244, 1995.
- BESSEL, S. Support effects in cobalt-based Fischer-Tropsch catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v.96, p.253-268, 1993.
- BEZEMER, G. L., BITTER, J. H., KUIPERS, H. P. C. E., OOSTERBEEK, H., HOLEWIJN, J. E., XU, X., KAPTEIJN, F., DILLEN, A. J., JONG, K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n.12, p.3956-3964, 2006.
- BIALES, J. M.; WAN, Y. D.; KILPATRICK, P. K.; ROBERTS, G. W. Separation of Fischer-Tropsch Wax from Catalyst Using Near-Critical Fluid Extraction: Analysis of Process Feasibility. **Energy Fuels**, v.13, n.3, p.667-677, 1999.
- BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.33, p.2863-2885, 2011.

- BOER, J.H.; LIPPENS, B. C.; LINSEN, B. G.; BROEKHOFF, J. C. P.; HEUVEL, A.; OSINGA, T. J. The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.21, p.405-414, 1966.
- BORONAT, M.; CORMA, A. Factors Controlling the Acidity of Zeolites. **Catalysis Letters**, v.45, p.162-172, 2015.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p.309-319, 1938.
- CARVALHO, A.; MARINOVA, M.; BATALHA, N.; MARCÍLIO, N. R.; KHODAKOV, A. Y.; ORDOMSKY, V. V. Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer-Tropsch reaction. **Catalysis Science and Technology**, v.7, p.5019-5027, 2017.
- CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Microporous-mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, v.243, p.92-102, 2015.
- CEJKA, J.; BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHÜTH, F. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Elsevier B. V., Third Revised Edition, 2007.
- CEJKA, J.; KOSOVÁ, G.; ZILKOVÁ, N.; HRUBÁ, I. (Al)-ZSM-12: Synthesis and modification of acid sites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.142, p.247-254, 2002.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Biocombustíveis aeronáuticos: progressos e desafios**. Série documentos técnicos. Brasília: CGEE, n. 8, 2010.
- CHENG, K.; ZHANG, L.; KANG, J.; PENG, X.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Selective Transformation of Syngas into Gasoline-Range Hydrocarbons over Mesoporous H-ZSM-5-Supported Cobalt Nanoparticles. **Chemistry – A European Journal**, v.21, p.1928-1937, 2015.
- CHENG, K.; KANG, J.; HUANG, S.; YOU, Z.; ZHANG, Q.; DING, J.; HUA, W.; LOU, Y.; DENG, W.; WANG, Y. Mesoporous Beta Zeolite-Supported Ruthenium Nanoparticles for Selective Conversion of Synthesis Gas to C₅-C₁₁ Isoparaffins. **ACS Catalysis**, v.2, n.3, p.441-449, 2012.

- CHEVRON. **Alternative Jet Fuels**, 2006. Disponível em: https://www.cgabusinessdesk.com/document/5719_Aviation_Addendum._webpdf.pdf. Acesso em: 1 de fevereiro de 2018.
- COORDINATING RESEARCH COUNCIL. **Handbook of Aviation Fuels Properties**. Society of Automotive Engineers, Third Edition, 2004
- CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v.216, p.298-312, 2003.
- CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v.95, p.559-614, 1995.
- CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. **Zeolites**, v.15, p.2-8, 1995a.
- CORMA, A.; CORELL, C.; FORNÉS, V.; KOLODZIEJSKI, W.; PÉREZ-PARIENTE, J. Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22. **Zeolites**, v.15, p.576-582, 1995b.
- CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; ARAÚJO, A. V.; BORGES, M. N.; MEIER, T. W.; FEIDEN, A.; TELEKEN, J. G. Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.43, p.1063-1072, 2015.
- DALAI, A. K.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. **Applied Catalysis, A: General**, v.348, n.1, p.1-15, 2008.
- DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Comparison of Performances of Iron and Cobalt Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, p.8938-8945, 2007.
- DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables. **Catalysis Today**, v.84, n.1-2, p.83-98, 2003.
- DEFENCE STANDARD 91-91. **Turbine fuels, Aviation Kerosene Type, Jet A-1**, Nato Code: F-35, Joint Service Designation AFTUR, Ministry of Defence, 2006.

- DEROUANE, E. G.; Molecular shape-selective catalysis in zeolites – selected topics. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.19, p.1-17, 1984.
- DÍAZ, U.; CORMA, A. Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids. **Dalton Transactions**, v.43, p.10292-10316, 2014.
- DONGIL, A. B.; PASTOR-PÉREZ, R.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; GARCÍA, R.; ESCALONA, N. Hydrodeoxygenation of guaiacol: Tuning the selectivity to cyclohexene by introducing Ni nanoparticles inside carbon nanotubes. **Fuel**, v.172, p.65-69, 2016.
- DRY, M. E. Present and Future Applications of the Fischer-Tropsch Process. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n.1-2, p.1-3, 2004.
- DRY, E. M. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catalysis Today**, v.71, p.227-241, 2002.
- DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A**, v. 138, n.2, p.319-344, 1996.
- ERNST, B.; LIBS, S.; CHAUMETTE, P.; KIENNEMANN, A. Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO₂ catalysts. **Applied Catalysis, A: General**, v. 186, n. 1-2, p.145–168, 1999.
- ERNST, S.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A.; WEITKAMP, J. Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)₂O-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O. **Zeolites**, v.7, p.458-462, 1987.
- ESPINOZA, R.L.; STEYNBERG, A.P.; JAGER, B.; VOSLOO, A.C. Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective. **Applied Catalysis A**, v. 186, n. 1-2, p.13–26, 1999.
- FARIAS, F. E. M.; SALES, F. G.; FERNANDES, F. A. N. Effect of operating conditions and potassium content on Fischer–Tropsch liquid products produced by potassium-promoted iron catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.17, p.175–178, 2008.
- FATHI, S.; SOHRABI, M.; FALAMAKI, C. Improvement of H-ZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions. **Fuel**, v.116, p.529-537, 2014.

- GARCÍA, R. J.; FALCO, M.; SEDRAN, U. Impact of the desilication treatment of Y zeolite on the catalytic cracking of bulky hydrocarbon molecules. **Topics in Catalysis**, v.59, p.268-277, 2016.
- GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Further evidences of the usefulness of CO₂ adsorption to characterise microporous solids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.128, p.485-494, 2000.
- GARCÍA-TRENCO, A.; VALENCIA, S.; MARTÍNEZ, A. The impact of zeolite pore structure on the catalytic behavior of CuZnAl/zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v.468, p.102-111, 2013.
- GIANETO, G. P. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.
- GIL, B.; MOKRZYCKI, L.; SULIKOWSKI, B.; OLEJNICZAK, Z.; WALAS, S. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties. **Catalysis Today**, v.152, p.24-32, 2010.
- GIRARDON, J. –S., QUINET, E., GRIBOVAL-CONSTANT, A., CHERNAVSKII, P. A., GENGEMBRE, L., KHODAKOV, A. Y. Cobalt Dispersion, Reducibility, and Surface Sites in Promoted Silica-Supported Fischer-Tropsch Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.248, n.2, p.143-157, 2007.
- GNANAMANI, M. K.; PENDYALA, V. R. R.; JACOBS, G.; SPARKS, D. E.; SHAFER, W. D.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Halides and Potassium Addition on Activity and Selectivity of Cobalt. **Catalysis Letters**, v.144, p.1127-1133, 2014.
- GONÇALVES, F.R.; BORGES, L.E.P.; FRAGA, M.F. Combustíveis de aviação: perspectivas e futuro. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v., p.15-23, 2011.
- GOPAL, S.; YOO, K.; SMIRNIOTIS, P. B. Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOH as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.49, p.149-156, 2001.
- GRECCO, S.T.F.; RANGEL, M.C.; URQUIETA-GONZÁLEZ. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v.36, n.1, p.131-142, 2013.
- GROEN, J. C.; SANO, T.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, v.251, n.1, p.21-27, 2007a.

- GROEN, J. C. **Mesoporous zeolites obtained by desilication**. 2007. 240 (Tese de Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Técnica de Delft, Delft/Holanda, 2007b.
- GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN J. A.; PÉREZ-RAMREZ, J. Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent. **Chemistry European Journal**, v.11, p.4983-4994, 2005a.
- GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN J. A.; PÉREZ-RAMREZ, J. Role of intrinsic zeolite properties on mesopore formation by desilication of MFI structures. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.156, p.401-408, 2005b.
- GROEN, J. C.; JANSEN J. C.; MOULIJN J. A.; PÉREZ-RAMREZ, J. Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p.13062, 2004a.
- GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN J. A.; PÉREZ-RAMREZ, J. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.241, p.53-58, 2004b.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, R. M. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- GUPTA, K. K.; REHMAN, A.; SARVIYA, R. M. Bio-fuels for the gas turbine: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p.2946-2955, 2010.
- HANAOKA, T.; LIU, Y.; MATSUNAGA, K.; MIYAZAWA, T.; HIRATA, S.; SAKANISHI, K. Bench-scale production of liquid fuel from woody biomass via gasification. **Fuel Processing Technology**, v.91, p.859-865, 2010.
- HOOKE, M.; ALEKLETT, K. A review on coal-to-liquid fuels and its coal consumption. **International Journal of Energy Research**, v.34, n.10, p.848–864, 2010.
- HU, J.; YU, F.; LU, Y. Application of Fischer-Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. **Catalysts**, v.2, p.303-326, 2012.
- HUDEC, P.; SMIESKOVÁ, A.; ZIDEK, Z.; ROJASOVÁ, E. Evidence of the supermicropores creation in zeolites. Dealumination of narrow-pore zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p. 2903-2908, 2000.

- IGLESIA, E. Design, Synthesis, and Use of Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 161, n.1-2, p.59-78, 1997.
- IGLESIA, E.; SOLED, S. L.; FIATO, R. A.; VIA, G. H. Bimetallic Synergy in Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.143, p.345-368, 1993a.
- IGLESIA, E.; REYES, S. C. S. C.; SOLED, S. L. Reaction-transport selectivity models and the design of Fischer-Tropsch catalysts, in: BECKER, R. E.; PEREIRA, C. J. **Computer-Aided Design of Catalysts**, Marcel Dekker, New York, p.199-257, 1993b.
- INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION. **Report on alternative fuels**. Montreal-Geneva, 9th Edition, 2014.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Disponível em: . Acesso em: 10 de março de 2015.
- KALAKKAD, D. S.; SHROFF, M. D.; KOHLER, S.; JACKSON, N.; DATYE, A.K. Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis, A: General**, v.133, n. 2, p.335-350, 1995.
- KAPTEIJN, F.; DEUGD, R. M.; MOULIJN, J. A. Fischer-Tropsch synthesis using monolithic catalysts. **Catalysis Today**, v. 105, n. 3-4, p.350-356, 2005.
- KHALAF, P. I.; SOUZA, I. G.; CARASEK, E.; DEBACHER, N. A. Produção de gás de síntese por plasma térmico via pirólise de metano e dióxido de carbono. **Química Nova**, v.34, n.9, p.1491-1495, 2011.
- KHOBRADE, M.; MAJHI, S.; PANT, K. K. Effect of K and CeO₂ promoters on the activity of Co/SiO₂ catalyst for liquid fuel production from syngas. **Applied Energy**, v.94, p.385-394, 2012.
- KHODAKOV, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: Relation between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. **Catalysis Today**, v.144, p.251-257, 2009.
- KHODAKOV, A. Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. **Chemical Reviews**, v.107, n.5, p.1692-1744, 2007.

- KHODAKOV, A. Y.; GRIBOVAL, A.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Pore size effects in Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. **Journal of Catalysis**, v.206, p.230-241, 2002.
- KIBBY, C.; JOTHIMURUGESAN, K.; DAS, T.; LACHEEN, H. S.; REA, T.; SAXTON, R. J. Chevron's gas conversion catalysis hybrid catalysts for wax-free Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v.215, p.131-141, 2013.
- KIBBY, C. L.; JOTHIMURUGESAN, K.; DAS, T. K.; SAXTON, R. J.; BURTON, A. W. **Zeolite supported cobalt hybrid Fischer-Tropsch catalyst**. U.S. Patent 2011/0124750 A1, 2011.
- KORONEOS C.; DOMPROS A.; ROUMBAS G.; MOUSSIOPOULOS N.; Life cycle assessment of querosene used in aviation. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v.10, n.6:4, p.17-24, 2005.
- LAMPRECHT, D. Fischer-Tropsch fuel for use by the US Military as battle field-use fuel of the future. **Energy and Fuels**, v.21, n.3, p.1448-1453, 2007.
- LAWTON, S. L.; LEONOWICZ, M. E.; PARTRIDGE, R. D.; CHU, P.; RUBIN, M. K. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.23, p.109-117, 1998.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v.41, p.207-219, 1998.
- LI, Y.; QIN, X.; WANG, T.; MA, L.; CHEN, L.; TSUBAKI, N. Fischer-Tropsch synthesis from H₂-deficient biosyngas over Mn added Co/SiO₂ catalysts. **Fuel**, v.136, p.130-135, 2014.
- LI, F.; GATES, B. C. Synthesis and Structural Characterization of Iridium Clusters Formed Inside and Outside the Pores of Zeolite NaY. **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, p.11589-11596, 2003.
- LIRA, E., LOPEZ, C. M., OROPEZA, F., BARTOLINI, M., ALVAREZ, J., GOLDWASSER, M., LINARES, F. L., LAMONIER, J-F., ZURITA, M. J. P. HMS Mesoporous Silica as Cobalt Support for the Fischer-Tropsch Synthesis: Pretreatment, Cobalt Loading and Particle Size Effects. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.281, p.146-153, 2008.

- LIU, G.; YAN, B.; CHEN, G. Technical review on jet fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.25, p.59-70, 2013.
- LUQUE, R.; OSA, A. R.; CAMPELO, J. M.; ROMERO, A. A.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ, P. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels. **Energy and Environmental Science**, v.5, p.5186-5202, 2012.
- MA, Q.; WANG, D.; WU, M.; ZHAO, T.; YONEYAMA, Y.; TSUBAKI, N. Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming. **Fuel**, v.108, p.430-438, 2013.
- MADON, R.; IGLESIA, E. Hydrogen and CO intrapellet diffusion effects in ruthenium-catalyzed hydrocarbons synthesis. **Journal of Catalysis**, v.149, p.428-437, 1994.
- MAITLIS, P. M.; KLERK, A. **Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks**. Weinheim: WILEY-VCH, First Edition, 2013.
- MARTÍNEZ, A.; PRIETO, G.; RÓLLAN, J. Nanofibrous γ - Al_2O_3 as support for Co-based Fischer-Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance. **Journal of Catalysis**, v.263, p.292-305, 2009.
- MARTÍNEZ, A.; VALENCIA, S.; MURCIANO, R.; CERQUEIRA, H. S.; COSTA, A. F.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline. **Applied Catalysis A: General**, V.346, p.117-125, 2008.
- MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. **Journal of Catalysis**, V.220, p.486-499, 2003.
- MAURICE, L. Q.; LANDER, H.; EDWARDS, T.; HARRISON, W. E. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. **Fuel**, v.80, n.5, p.747-756, 2001.
- MCKINSEY & COMPANY. **Estudo do setor de transporte aéreo do Brasil**. Relatório consolidado. Rio de Janeiro: McKinsey & Company, 1ª Edição, 2010.
- MELONI, D.; LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUISET, M.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites 1.Characterization of the

- acidity by pyridine adsorption. **Applied Catalysis A: General**, v.215, p.55-66, 2001.
- MERINO, D.; PÉREZ-MIQUEO, I.; SANZ, O.; MONTES, M. On the way to a more open porous network of a Co-Re/Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis: pore size and particle size effects on its performance. **Topics in Catalysis**, v.59, p.207-218, 2016.
- MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; SHIMURA, K.; HIRATA, S. Fischer-Tropsch synthesis over a Co/SiO₂ catalysts modified with Mn and Zr under practical conditions. **Catalysis Communications**, v.57, p.36-39, 2014.
- MOKRZYCKI, L.; SULIKOWSKI, B. Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. **Proceedings of 4th International FEZA Conference**, v.XX, p.1231-1234, 2008.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v.32, n.2, p.538-542, 2009.
- MOSES, C. A.; ROETS, P. N. J. Properties, Characteristics, and Combustion Performance of Sasol Fully Synthetic Jet Fuel. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 131, p.1-17, 2009.
- NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; LIU, X.; LI, X.; VITIDSANT, T.; FUJIMOTO, K. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. **Fuel**, v. 86, p.50-59, 2007.
- O'BRIEN, R. J.; XU, L.; SPICER, R. L.; BAO, S.; MILBURN, D. R.; DAVIS, B. H. Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, v.36, n.3, p.325-334, 1997.
- PARKER, R.; LATHOUD, M. Green aero-engines: technology to mitigate aviation impact on environment. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, v.224, n.3, p.529-538, 2010.
- PEÑA, M.A.; GÓMEZ, J.P.; FIERRO, J.L.G. New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production. **Applied Catalysis A: General**, n. 144, p. 7-57, 1996.
- PEREIRA, A. L. C.; GONZÁLEZ-CARBALLO, J. M.; PÉREZ-ALONSO, F. J.; ROJAS, S.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Effect of Mesostructuring of the Beta

- Zeolite Support on the Properties of Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **Topics in Catalysis**, v.54, p.179-189, 2011.
- PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Preparación y caracterización de la zeolite MCM-22 y de su precursor laminar. **Química Nova**, v.26, n.6, p.795-802, 2003.
- PINE, L. A.; MAHER, P. J.; WACHTER, W. A. Prediction of Cracking Catalyst Behavior by a Zeolite Unit Cell Model. **Journal of Catalysis**, v.85, p.466-476, 1984.
- RAHMES, T. F.; KINDER, J. D.; HENRY, T. M. et al., **Sustainable Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (Bio-spk) Jet Fuel Flights and Engine Test Program Results**, in: Ninth AIAA Aviation Technology, Integration, and Operations Conference (ATIO), AIAA, Hilton Head, South Carolina, 2009.
- RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V.; FREITAS, L. S.; SANTOS, R. G. V. M.; SOUZA, M. M. V. M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v.34, n.10, p.1704-1716, 2011.
- RAVISHANKAR, R.; LI, M. M.; BORGNA, A. Novel utilization of MCM-22 molecular sieves as supports of cobalt catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v.106, p.149-153, 2005.
- ROSINKI, E. J.; RUBIN, M. K. **Crystalline zeolite ZSM-12**. U.S. Patente 3832449, 1974.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. **Advances in Catalysis**, v.47, p.65-139, 2002.
- RUBIN, M. K., CHU, P., **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use**. U.S. Patent 4959325, 1990.
- RYTTER, E.; TSAKOUMIS, N. E.; HOLMEN, A. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v.261, p.3-16, 2016.
- SADOWSKA, K.; GÓRA-MAREK, K.; DORZDEK, M.; KUSTROWSKI, P.; DATKA, J.; MARTINEZ TRIGUERO, J.; REY, F. Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.168, p.195-205, 2013.

- SARTIPI, S.; PARASHAR, K.; MAKKEE, M.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Breaking the Fischer-Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v.3, n.3, p.572-575, 2013a.
- SARTIPI, S.; VAN DIJK, J. E.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co *versus* H-ZSM-5 supported Co. **Applied Catalysis A: General**, v.456, p.11-22, 2013b.
- SARTIPI, S.; PARASHAR, K.; VALERO-ROMERO, M. J.; SANTOS, V. P.; LINDEN, B.; MAKKEE, M.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Hierarchical H-ZSM-5 supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: Advantages, limitations, and mechanistic insight. **Journal of Catalysis**, v.305, p.179-190, 2013c.
- SASTRE, G., CORMA, A. The confinement effect in zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.305, p.3-7, 2009.
- SAUCIUC, A.; ABOSTEIF, Z.; WEBER, G.; POTETZ, A.; RAUCH, R.; HOFBAUER, H.; SCHAUB, G.; DUMITRESCU, L. Influence of operating conditions on the performance of biomass-based Fischer-Tropsch synthesis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v.2, p.253-263, 2012.
- SCHULZ, H. Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n.1,2, p. 3-12, 1999.
- SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Reactions of α -olefins of different chain length added during Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor. **Applied Catalysis A: General**, v.186, p.71-90, 1999.
- SIMS, R.; TAYLOR, M.; SADDLER, J.; MABEE, W. **From 1st to 2nd Generation Biofuel Technologies – an overview of current industry and RD&D activities**. International Energy Agency (IEA Bioenergy), 2008.
- SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, p. 3-9, 2001.

- SOMORJAI, G. A., The catalytic-hydrogenation of carbon-monoxide. The formation of C1 hydrocarbons. **Catalysis Review – Science and Engineering**, v. 23, n.2, p.189-202, 1981.
- SONG, C.; GARCÉS, J. M.; SUGI, Y. **Shape-Selective Catalysts**. ACS Symposium Series – American Chemical Society: Washington, 1999.
- SOUZA, M. M. V. M.; NETO, O. R. M.; SCHMALL, M. Synthesis gas production from natural gas on supported Pt catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, p. 21-27, 2006.
- STEYNBERG, A.; DRY, M. eds.; **Fischer-Tropsch Technology**, Elsevier: Netherland, 2004.
- STOCKER, M. Biofuels and Biomass-To-Liquid fuels in Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v.47, p.9200-9211, 2008.
- STOCKER, M. Gas phase catalysis by zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.82, p.257-292, 2005.
- SUZUKI, T.; OKUHARA, T. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.43, p.83-89, 2001.
- SWAIN, P. K.; DAS, L. M.; NAIK, S. N. Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.4917-4933, 2011.
- TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v.106, n.3, p.896-910, 2006.
- TESSONIER, J-P.; ERSEN, O.; WEINBERG, G.; PHAM-HUU, C.; SU, D. S.; SCHLÖGL, R. Selective Deposition of Metal Nanoparticles Inside or Outside Multiwalled Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v.3, n.8, p.2081-2089, 2009.
- TIJMENSEN, M. J. A.; FAAIJ, A. P. C.; HAMELINCK, C. N.; HARDEVELD, M. R. M. Exploration of the possibilities for production of Fischer-Tropsch liquids and power via biomass gasification. **Biomass and Bioenergy**, v.23, p.129-152, 2002.

- VANNICE, M. A.; GARTEN, R. L. Carbon monoxide hydrogenation reactions over titania-supported nickel. **Journal of Catalysis**, v.66, n.1, p.242-247, 1980.
- VANNICE, M. A., The catalytic synthesis of hydrocarbons from hydrogen/carbon monoxide mixtures over the Group VIII metals. V. The catalytic behavior of silica-supported metals. **Journal of Catalysis**, v.50, n.2, p.228-236, 1977.
- VANNICE, M. A., Catalytic synthesis of hydrocarbons from hydrogen-carbon monoxide mixtures over the Group VIII metals. I. Specific activities and product distributions of supported metals. **Journal of Catalysis**, v.37, n.3, p.449-461, 1975.
- VELÁZQUEZ, R. S. G.; KUBOTANI, R. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G. Novos combustíveis para a aviação: um estudo de caso. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v.12, n.1, p.77-93, 2011.
- VILJOEN, C. L.; VAN ZYL, V. L. V.; VAN TONDER, E. H. **Synthetic Aviation Fuel**, Pub. No.: US 2010/0264061A1, 2010.
- WAN, H.-J.; WU, B.-S.; TAO, Z.-C.; LI, T.-Z.; AN, X.; XIANG, H.-W.; LI, Y.-W. Iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst incorporating SiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.260, n.1-2, p.255-263, 2006.
- WANG, Y.; ZHAO, W.; LI, Z.; WANG, H.; WU, J.; LI, M.; HU, Z.; WANG, Y.; HUANG, J.; ZHAO, Y. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer-Tropsch cobalt catalysts. **Journal of Porous Materials**, v.22, p.339-345, 2015.
- WANG, C.; GUO, S.; PAN, X.; CHEN, W.; BAO, X. Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels. **Journal of Materials Chemistry**, v.18, p.5782-5786, 2008.
- WEI, X.; SMIRNIOTIS, P.G. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.97, p.97-106, 2006.
- WESTHUIZEN, R.; CROUS, R.; VILLIERS, A.; SANDRA, P. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of Fischer-Tropsch oil products. **Journal of Chromatography A**, v.1217, p.8334-8339, 2010.

- WILHELM, D.J.; SIMBECK, D.R.; KARP, A.D.; DICKENSON, R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology**, v.71, n. 1-3, p.139–148, 2001.
- WITOON, T.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. Effect of hierarchical meso-macroporous silica supports on Fischer–Tropsch synthesis using cobalt catalyst. **Fuel Processing Technology**, v.92, n.8, p.1498–1505, 2011.
- WOOD, D.A.; NWAHOHA, C.; TOWLER, B.F. Gas-to-liquid (GTL): A review of na industry offering several routes for monetizing natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.9, p.196-208, 2012.
- XIE, W.; ZHANG, Y. H.; LIEW, K. Y.; LI, J. L. Effect of catalyst confinement and pore size on Fischer-Tropsch synthesis over cobalt supported on carbon nano tubes. **Science China Chemistry**, v.55, n.9, p.1811-1818, 2012.
- XIONG, H.; MOTCHELAHO, M. A. M.; MOYO, M.; JEWELL, L. L.; COVILLE, N. J. Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v.278, p.26-40, 2011.
- YAN, Q.; YU, F.; LIU, J.; STREET, J.; GAO, J.; CAI, Z.; ZHANG, J. Catalytic conversion wood syngas to synthetic aviation turbine fuels over a multifunctional catalyst. **Bioresource Technology**, v.127, p.281-290, 2013.
- YANG, S.; XIAO, L.; YANG, S.; KRASLAWSKI, A.; MAN, Y.; QIAN, Y. Sustainability Assessment of the Coal/Biomass to Fischer-Tropsch Fuel Processes. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v.2, p.80-87, 2014.
- YANG, Y.; XIANG, H.-W.; XU, Y.-Y.; BAI, L.; LI, Y.-W. Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v.266, n.2, p.181-194, 2004.
- YAO, M.; YAO, N.; SHAO, Y.; HAN, Q.; MA, C.; YUAN, C.; LI, C.; LI, X. New insight into the activity of ZSM-5 supported Co and CoRu bifunctional Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v.239, p.408-415, 2014.
- YIN, D.; LI, W.; YANG, W.; XIANG, H.; SUN, Y.; ZHONG, B.; PENG, S. Mesoporous HMS molecular sieves supported cobalto catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.47, p.15-24, 2001.

- ZHANG, Q.; DENG, W.; WANG, Y. Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Energy Chemistry**, v.22, p.27-38, 2013.
- ZHUA, J., ZHANG, D.; KING, K.D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. **Fuel**, 2001. v. 80, n. 7, p. 899-905, 2001.
- ZOLA, A. S.; SILVA, L. S.; MORETTI, A. L.; FRAGA, A. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ARROYO, P. A. Effect of silylation and support porosity of Co/MCM-41 and Co/SiO₂ catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis. **Topics in Catalysis**, v.59, p.219-229, 2016.
- ZOLA, A. S.; BIDART, A. M. F.; FRAGA, A. C.; HORI, C. E.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ARROYO, P. A. Cobalt supported on different zeolites for Fischer-Tropsch Synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.167, p.129-134, 2007.