



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Produção de Hidrocarbonetos através da Síntese de
Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe/K**

Francisco Edson Mesquita Farias

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadores: Prof. Dr. Fernando Gazelli Sales
Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

Fortaleza, 2007.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Produção de Hidrocarbonetos através da Síntese de
Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe/K

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

Orientadores: Prof. Dr. Fernando Gazelli Sales
Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

Fortaleza, 2007

AGRADECIMENTOS

A Deus pela dádiva da vida e pela oportunidade de concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus Pais, Francisca Maria e Erandi de Farias, com a certeza de dever cumprido, e pela dedicação, apoio e ensinamentos fornecidos durante toda a minha vida.

A minha noiva, Karen Souza, pelo seu amor, compreensão e por seu auxílio incondicional durante todo o período de elaboração desta dissertação.

Aos meus irmãos, em especial a Sandra Mesquita, pela motivação e apoio em todos os momentos.

A Coordenação e secretaria do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, por sua atenção.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Fernando Gazelli Sales e Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, por toda atenção dispensada e pelas críticas e sugestões que contribuíram para o aprimoramento desta dissertação.

Aos professores integrantes do grupo de pesquisa GECE – Grupo de pesquisa de Engenharia de Catálise e Energia, Prof. Dr. Fábio R.C. Silva e Prof. Dr. Samuel J.M. Cartaxo, que me transmitiram conhecimentos valiosos e que me ajudaram a continuar crescendo.

Aos meus amigos Leonardo, Lana, Assís, Élide, Natália, Paula, Ulisses e Clarice, que conviveram comigo durante toda dissertação, e que não se pouparam em atenções e ajuda nas realizações dos experimentos.

A todos os integrantes do NUCAT– Laboratório de Catalise, Cinética e Caracterização (Coppe-RJ), em especial ao Prof. Dr. Martin Schmal, por permitir que eu fizesse parte dessa grande família que é o NUCAT. Um agradecimento especial, ao meu

amigo Crisóstomo Rabelo Neto, que não poupou esforços, pela compreensão, orientação para o bom desempenho das análises realizadas na UFRJ.

Também é importante registrar o apoio e suporte dado pelo Grupo de Pesquisa em separação por adsorção (DEQ), Laboratório de Raios-X (Departamento de Física), Laboratório de GC-MS (Departamento de Química Orgânica e Inorgânica), em especial ao Prof. Dr. Francisco Monte, no qual permitiu a realização das análises dos produtos de reação, onde sem sua ajuda prestimosa seria impossível a realização deste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

A todos os amigos e professores que direta ou indiretamente auxiliaram na conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA	VIII
LISTAS DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
CAPÍTULO -I INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos e metas.....	2
1.3 Relevância do Projeto.....	4
CAPÍTULO -II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Gás natural.....	5
2.1.1 A questão ambiental.....	6
2.1.2 Oferta e uso do gás natural.....	7
2.2 Transporte do gás natural.....	8
2.3 Síntese de Fischer-Tropsch.....	9
2.3.1. Geração do gás de síntese.....	10
(i) Reforma a vapor.....	11
(ii) Oxidação parcial (POX).....	11
(iii) Reforma autotérmica.....	12
(iv) Reforma a seco.....	12
2.3.2. Conversão do gás de síntese.....	13
2.4. Hidroprocessamento.....	13
2.5. Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch.....	14
2.5.1. Formação de espécies de metileno:	
geração do “monômero”	17
2.5.2. Mecanismo alquil para propagação	
e terminação de cadeia.....	18

2.5.3. Mecanismo alquênil para propagação e terminação de cadeia.....	19
2.5.4 Readsorção de Olefinas.....	20
2.6. Reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch.....	23
2.6.1 Reatores de leito de lama.....	23
2.6.2 Reator de leito fluidizado.....	25
2.6.3 Reator de leito fixo (TFBR).....	26
2.7. Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch.....	27
2.7.1 Catalisadores de ferro.....	27
2.7.1.1 Efeito do promotor de potássio em catalisadores de ferro.....	29
2.7.2 Catalisadores de cobalto.....	30
2.7.3 Catalisadores de rutênio.....	30
2.7.4 Comparação entre os catalisadores: Fe x Co, sob o ponto de vista cinético.....	31
2.8 Expressões cinéticas globais propostas para catalisadores de ferro e cobalto baseado em SFT.....	32
2.9 Ativação catalítica.....	34
 CAPÍTULO -3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	 36
3.1 Síntese de catalisadores.....	36
3.1.1 Calcinação do catalisador.....	37
3.2 Caracterização dos catalisadores.....	37
3.2.1 Determinação da composição química.....	37
3.2.1.1 Identificação do agente solubilizante.....	38
3.2.1.1.1 Solubilização do catalisador	38
3.2.2 Fluorescência de raios-X.....	39
3.2.3 Difração de raios-X.....	39
3.2.4 Análise Textural.....	41
3.2.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	41

3.2.6 Redução à temperatura programada (TPR).....	42
3.2.7 Microscopia eletrônica por varredura (MEV).....	43
3.2.8 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	43
3.3 Síntese de Fischer-Tropsch.....	44
3.3.1 Análise dos produtos de reação.....	45
3.3.1.1 Análise dos produtos líquidos.....	45
3.3.1.2 Análise dos produtos gasosos.....	46
3.4 Planejamento experimental.....	46
CAPÍTULO -4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 Caracterização do catalisador	49
4.1.1. Fluorescência de raios-X.....	50
4.1.1.1 Catalisador suportado (base de sílica).....	50
4.1.1.1.1 Resultado do ensaio de solubilidade.....	50
4.1.1.2 Catalisador Industrial.....	51
4.1.2 Difração de raios-X.....	52
4.1.3 Análise Textural.....	54
4.1.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	56
4.1.5 Redução à temperatura programada (TPR).....	58
4.1.6 Microscopia eletrônica por varredura (MEV).....	60
4.1.7 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	63
4.2 Análise dos resultados da reação FTS.....	68
CAPÍTULO -V CONCLUSÕES.....	81
CAPÍTULO -VI REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
ANEXOS.....	95

NOMENCLATURAS

C_n	Concentração de produto gL^{-1}
$*C_n$	Concentração do intermediário de reação gL^{-1}
α	Fator de probabilidade de Cadeia
r_p	Pseudo-constante de taxa de primeira ordem para a reação de propagação
r_T	Pseudo-constante de taxa de primeira ordem para a reação de terminação
r_{FT}	Taxa de reação para Fischer-Tropsch
k_{FT}	Constante de reação de Fischer-Tropsch
P_{CO}	Pressão Parcial do monóxido de carbono (atm)
P_{H_2}	Pressão Parcial de Hidrogênio (atm)
P_{H_2O}	Pressão Parcial de água (atm)
a,b	Constantes de reação
n	Número de carbonos
N_n	Número médio de carbonos
Sk	Curtose (skewness)
Z	Grau de dispersão
ϕ_n	Fração mássica de hidrocarbonetos com o n número de carbonos

SIGLAS

SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
GN	Gás Natural
GTL	Gas to Liquid
GNL	Gás Natural liquefeito
WGS	Water Gas Shift
ASF	Anderson-Schulz-Flory
DRX	Difração de raios-X
FDX	Fluorescência de raios-X
TG/DTG	Análise Termogravimétrica/ Análise Termogravimétrica diferencial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TRP	Temperature programmed reduction (Redução a temperatura programada)
EDS	Energy dispersive spectrometer (Espectroscopia por energia dispersiva)

Listas de Tabelas

Tabela II-1	Composição típica do gás natural.....	05
Tabela II-2	Equações de taxa de reação global de consumo de gás de síntese.....	33
Tabela III-1	Planejamento experimental.....	46
Tabela IV-1	Resultados obtidos pela técnica de fluorescência de Raios-X para os três tipos de catalisadores suportados em sílica.....	51
Tabela IV.2	Composição típica para o catalisador de síntese de amônia puro e dopado no seu estado não reduzido.....	52
Tabela IV-3	Características estruturais e morfológicas das amostras de catalisadores à base de sílica e industrial.....	55
Tabela IV-4	Índices estatísticos para o catalisador 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	71
Tabela IV-5	Índices estatísticos para o catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	73
Tabela IV-6	Índices estatísticos para o catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	75
Tabela IV-7	Índices estatísticos para o catalisador de ferro industrial.....	78
Tabela IV-8	Índices estatísticos para o catalisador de ferro industrial dopado.....	80

Lista de Figuras

Figura II.1 – Fluxograma da tecnologia GNL mediante tanques metaneiros.....	8
Figura II.2 - Etapas do Processo de Fischer-Tropsch.....	10
Figura II.3 – Mecanismo de terminação e propagação de cadeia.....	15
Figura II.4 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia (α).....	16
Figura II.5 – Representação esquemática de três mecanismos básicos de reação de Fischer-Tropsch: mecanismo de carbeno, mecanismo de hidroxicarbeno e mecanismo de inserção de CO.....	18
Figura II.6 . Mecanismo alquil para iniciação e crescimento de cadeia na reação de Fischer-Tropsch.....	19
Figura II.7 Termino do mecanismo alquil. a) Formação de alcanos através de uma redução com Hidrogênio superficial. b) Formação de α -Olefina através de uma reação de eliminação.....	19
Figura II.8. Mecanismo alquenil para a reação de Fischer-Tropsch.....	20
Figura II.9 Esquema de reação do modelo de distribuição do produto para readsorção de Olefinas.....	21
Figura II.10 Modelo Cinético (superfície de polimerização não-trivial) da Síntese Fischer-Tropsch.....	22

Figura II.11	Reações secundárias de olefinas.....	22
Figura II.12	Reator de leito de lama.....	25
Figura II.13	Reator de leito fluidizado.....	25
Figura II.14	Reator de leito fixo.....	26
Figura II.15	Comparação cinética entre os catalisadores de ferro e cobalto.....	32
Figura II.16	Efeito das condições de pré-tratamento na seletividade de hidrocarbonetos a 250°C e 1,48MPa, H ₂ /CO=0,67.....	35
Figura III.1	Diagrama esquemático do equipamento utilizado para análises de TPR.....	42
Figura III-2	Diagrama esquemático do sistema reacional utilizados na aquisição de dados cinéticos para a reação de Fischer-Tropch.....	44
Figura IV-1	DRX para os catalisadores suportados em sílica: 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂ , 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂ e 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	53
Figura IV-2	DRX para os catalisadores: Ferro Industrial e Ferro Industrial Promovido com 20K e 5Cu.....	54
Figura IV-3	Análise termogravimétrica para os catalisadores de ferro suportado em sílica.....	56
Figura IV-4	DTG para os catalisadores de ferro suportado em sílica.....	57

Figura IV-5	Análise termogravimétrica para os catalisadores de ferro industrial e ferro industrial dopado com potássio e cobre.....	57
Figura IV-6	DTG para os catalisadores de ferro industrial e ferro industrial promovido com 20K e 5Cu.....	58
Figura IV-7	Perfil do TPR para os catalisadores de ferro suportados em sílica com diferentes teores de potássio.....	59
Figura IV-8	Perfil do TPR para o catalisador de ferro Industrial promovido e não-promovido.....	60
Figura IV-9	Análise de MEV para a Sílica (suporte).....	61
Figura IV-10	Análise de MEV para o catalisador 1: 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	61
Figura IV-11	Análise de MEV para o catalisador 2: 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	61
Figura IV-12	Análise de MEV para o catalisador 3: 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	62
Figura IV-13	Análise de MEV para o catalisador de ferro Industrial.....	63
Figura IV-14	Análise de MEV para o catalisador de ferro Industrial promovido com potássio e cobre.....	63
Figura IV-15	Análise EDS para o K no catalisador três catalisadores de ferro suportado em sílica. (a)100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂ , (b) 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂ , (c) 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	64
Figura IV-16	Análise EDS para o Fe no catalisador 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	64
Figura IV-17	Análise EDS para Si e Cu no catalisador 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	65
Figura IV-18	Análise EDS para o Fe no catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	65

Figura IV-19	Análise EDS para Si e Cu no catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	65
Figura IV-20	Análise EDS para o Fe no catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	66
Figura IV-21	Análise EDS para Si e Cu no catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	66
Figura IV-22	Análise EDS para o Fe no catalisador Industrial.....	67
Figura IV-23	Análise EDS para o Al e K no catalisador Industrial.....	67
Figura IV-24	Análise EDS para o Fe no catalisador Industrial Promovido.....	67
Figura IV-25	Análise EDS para o Al e K no catalisador Industrial Promovido.....	68
Figura IV-26	Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador 1: 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	70
Figura IV-27	Medidas de curtose para o catalisador 1: 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	71
Figura IV-28	Medidas de dispersão para o catalisador 1: 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	71
Figura IV-29	Número médio de carbonos para o catalisador 1: 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	71
Figura IV-30	Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	72
Figura IV-31	Medidas de curtose para o catalisador 2: 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	73
Figura IV-32	Medidas de dispersão para o catalisador 2: 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	73

Figura IV-33	Número médio de carbonos para o catalisador 2: 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	73
Figura IV-34	Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	74
Figura IV-35	Medidas de curtose para o catalisador 3: 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	75
Figura IV-36	Medidas de dispersão para o catalisador 3: 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	75
Figura IV-37	Número médio de carbonos para o catalisador 3: 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	75
Figura IV-38	Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador de ferro Industrial.....	77
Figura IV-39	Medidas de curtose para o catalisador de ferro Industrial.....	78
Figura IV-40	Medidas de dispersão para o catalisador de ferro Industrial...	78
Figura IV-41	Número médio de carbonos para o catalisador de ferro Industrial.....	78
Figura IV-42	Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador de ferro industrial dopado com 20K e 5Cu.....	79
Figura IV-43	Medidas de curtose para o catalisador de ferro Industrial dopado com 20K e 5Cu.....	80
Figura IV-44	Medidas de dispersão para o catalisador de ferro Industrial dopado com 20K e 5Cu.....	80
Figura IV-45	Número médio de carbonos para o catalisador de ferro Industrial dopado com 20K e 5Cu.....	80

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Hamilton Rodrigues Tabosa CRB-3/888

F238p

Farias, Francisco Edson Mesquita

Produção de hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe/K [manuscrito] / Francisco Edson Mesquita Farias
110 f., il. color., enc.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007

Orientador: Fernando Gazelli Sales

Co-orientador: Fabiano André Narciso Fernandes

Área de concentração: Reatores Químicos

1. Combustíveis líquidos 2. Catalisador de ferro 3. Potássio 4. Reator de leito de lama I. Andrade, Eunice Maria de II. Universidade Federal do Ceará – Pós-graduação em Engenharia Química III. Título

CDD 660

FRANCISCO EDSON MESQUITA FARIAS

**PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS ATRAVÉS DA SÍNTESE
DE FISCHER-TROPSCH UTILIZANDO CATALISADORES DE Fe/K.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

Orientadores: Prof. Dr. Fernando Gazelli Sales
Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

Fortaleza, 2007

*Eu amo tudo o que foi,
Tudo o que já não é,
A dor que já me não dói,
A antiga e errônea fé,
O ontem que dor deixou,
O que deixou alegria
Só porque foi, e voou
E hoje é já outro dia.*

Fernando Pessoa

RESUMO

A reação de síntese de Fischer-Tropsch tem merecido grande atenção pelo seu interesse tecnológico e científico. Este interesse está associado a conversão do gás natural em produtos líquidos de alta qualidade (gasolina e diesel) e elevado valor agregado. No presente trabalho é descrito a metodologia empregada na síntese e caracterização de catalisadores de ferro usados na síntese de Fischer-Tropsch, com ênfase nos catalisadores suportados em sílica e catalisadores industriais (utilizados na síntese de amônia) promovidos com potássio e cobre. Pretende-se com esta discussão, identificar possíveis vias para o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos, variando a composição do promotor estrutural para fins de otimizar a distribuição dos produtos em frações de hidrocarbonetos específicos (gasolina, diesel e graxa). A reação foi conduzida em um reator de leito de lama. O estudo seguiu um planejamento experimental do tipo fatorial quadrado com ponto central e os resultados foram analisados baseados na metodologia dos gráficos de superfície de respostas. Os efeitos das diferentes condições operacionais (temperatura e pressão) e dos diferentes teores de potássio na distribuição dos produtos líquidos foram comparados baseados nos cromatogramas, número médio de carbono (N_n) e no grau de dispersão dos produtos. Para todos os catalisadores de ferro empregados neste trabalho, observou-se um aumento no índice que representa o comprimento da cadeia de hidrocarboneto (N_n) com o aumento do teor de potássio. Indicando um maior grau de polimerização para os catalisadores de ferro suportados com 18K em relação aos outros (12K, 6K e industrial). Os resultados mostram que, para catalisadores suportados, em pressões elevadas (25 e 30atm) favorecem a produção de graxa, enquanto a seletividade para hidrocarbonetos líquidos é favorecida a baixa pressão (20atm) e baixa temperatura (240°C). Para os catalisadores industriais, observou-se um aumento na fração graxa em baixas temperaturas (240-255°C) e elevadas pressões (30atm). Contudo, os resultados de todas as corridas para o catalisador suportado e o industrial promovido e não-promovido apresentaram quantidades significativas de n-parafinas com no máximo 35 átomos de carbono que pode ser causados através das limitações geométricas e espaciais dentro dos poros do catalisador que também podem explicar o motivo pelo qual o índice de dispersão da distribuição de hidrocarbonetos serem mais baixos para um maior número de carbonos médio.

Palavras-Chaves: Síntese de Fischer-Tropsch, Combustíveis líquidos, Catalisador de ferro, Potássio, Reator de leito de lama.

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch synthesis has been focus of attention of the scientific and industrial community. This interest is related to the conversion of natural gas into high quality liquid products, such as gasoline and diesel, which have high commercial value. In this work the methodology applied to synthesize and characterize iron-based catalyst used in the Fischer-Tropsch synthesis was described. Emphasis was given to catalysts supported in silica and to industrial catalysts (used in the synthesis of ammonia) impregnated with potassium and copper. The catalysts were tested to identify more active and selective catalysts, changing the amount of structural promoter in order to optimize the product distribution of specific hydrocarbons (gasoline, diesel, wax). The reaction was carried out in a slurry phase reactor. The experiments followed a 2^2 factorial experimental planning with central point and the results were analyzed based on the surface response methodology. The effects of the operating conditions (temperature and pressure) and of the amount of potassium in the catalyst on the liquid product distribution were compared based on the chromatographs, number average number of carbons (N_n) and distribution dispersion. In all iron based catalyst used in the research, the number average number of carbons (N_n) increased with increasing amount of potassium in the catalyst formulation. This result indicates that the catalyst with 18 K supported in silica showed the highest degree of polymerization in comparison with all other catalysts produced in this research. The results showed that for the catalyst supported in silica high pressures (25 to 30 atm) favor the production of wax, while higher selectivity towards liquid fuels was favored by low pressure (20 atm) and low temperature (240°C). For the industrial catalyst, an increase in the wax cat was observed at low temperatures (240-255°C) and high pressures (30 atm). The experiments carried out with the both catalysts (silica-supported and alumina-supported) have presented significant amounts of n-paraffins with a maximum of 35 carbons and low dispersion of the product distribution which can be caused by space limitations within the catalyst pores.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, liquid fuels, iron catalyst, Potassium, slurry reactor.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A tecnologia “Gas-to-Liquid”(GTL) representa uma nova trajetória tecnológica que pode responder às novas exigências ambientais a que estão sujeitos a seleção da indústria de petróleo e gás. Ao converter gás natural em combustíveis sintéticos, a tecnologia GTL transforma um produto com poucos compradores potenciais em produtos mais nobres cujos mercados são globais.

Desta forma, a tecnologia GTL pode contribuir para reduzir as especificidades dos investimentos em ativos para monetização das reservas de gás natural. Ela é baseada na conversão de Fischer-Tropsch, conhecida desde primeiras décadas do século XX. Seu desenvolvimento inicial ocorreu na década de 1920, quando os cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch desenvolveram o processo de conversão do gás de síntese, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, produzido a partir do carvão mineral em combustíveis líquidos. A partir deste desenvolvimento inicial, a tecnologia foi utilizada em escala comercial na Alemanha, durante a Segunda Guerra mundial, nos Estados Unidos na década de 1950 e na África do Sul a partir da década de 1950 (Stranges, 1997).

Em todos estes casos, as plantas GTL foram construídas desconsiderando a competitividade econômica em relação às tecnologias tradicionais de produção de combustíveis. A construção das plantas respondeu a critérios estratégicos relativos à segurança do abastecimento de combustíveis principalmente durante a segunda guerra mundial. Assim, pode-se dizer que a tecnologia para se realizar essa conversão já existe e está bem estabelecida.

Os esforços de pesquisa das empresas nos últimos anos têm voltado para a otimização dos diversos processos existentes, buscando a melhor configuração possível, levando em conta aspectos técnicos e econômicos. Desenvolvimento de equipamentos mais modernos e menores, recuperação de energia e catálise, tem sido o foco principal da busca destas empresas.

1.2 OBJETIVOS E METAS

Esta dissertação tem como objetivo o estudo do processo de conversão do gás de síntese obtido a partir do gás natural em combustíveis líquidos (gasolina, querosene e diesel), visando a otimização do processo para a produção de diesel e graxa.

Entre os objetivos específicos se destacam:

- Aproveitamento e valorização do gás natural, matéria-prima abundante na região nordeste e no Brasil;
- Estudo da atividade catalítica e otimização das condições operacionais da reação de polimerização do gás de síntese ($H_2 + CO$) em combustíveis líquidos (gás de síntese proveniente da reforma catalítica do gás natural);
- Síntese e caracterização de catalisadores à base de ferro suportado em sílica;
- Otimização do sistema reacional buscando as melhores condições operacionais do sistema de síntese Fischer-Tropsch para produção da maior quantidade possível das frações diesel e graxa.

O gás natural é responsável atualmente por 2% do consumo de energia primária no Brasil e a meta do governo é expandir este percentual para 12% até 2010, representando um consumo de 134 milhões de m^3 /dia. Além de aumentar o percentual de consumo do gás natural, existe a meta de reduzir ou zerar a queima do gás natural nas refinarias que hoje é bastante elevado (18,5% - muito maior do que a média mundial: 4,1%) (Montenegro & Pan, 2000; Projeto CT-Petro, 2001).

Além do uso do gás natural diretamente na produção de energia, parte do gás natural pode ser utilizado na produção de derivados de maior valor agregado, como por exemplo: eteno, metanol, gasolina, diesel, óleos combustíveis, entre outros. Esta conversão é muito interessante em termos econômicos, pois o preço do gás natural está compreendido entre 50% e 75% do preço do petróleo (em termos de equivalente energético) e os recentes avanços no desenvolvimento de novos catalisadores tornaram

os processos de conversão técnica e economicamente viável (Vosloo, 2001). Em termos ambientais, esta conversão também é interessante, pois os derivados gerados apresentam um teor de enxofre bem menor e não há presença de óxidos de nitrogênio (NOx). Por estas razões, a participação mundial do gás natural na matriz energética mundial (hoje em 22%) está crescendo a taxas superiores do que os dos derivados do petróleo (Davis, 2002; Montenegro & Pan, 2000).

A produção de hidrocarbonetos (olefinas, parafinas e combustíveis líquidos) a partir do gás natural tem gerado grande interesse de várias indústrias e países. Recentemente foram descobertas várias reservas de gás natural em regiões remotas, de difícil acesso e submarinas (como nos estados do Rio Grande do Norte, Sergipe e Bahia) sendo que o tamanho destas reservas compensa o aproveitamento do gás natural nelas contidas. Infelizmente não é economicamente viável a construção de um gasoduto ligando estas reservas aos principais locais consumidores deste gás. A melhor estratégia para o aproveitamento deste gás é sua conversão em produtos líquidos de maior valor agregado e que tenham maior facilidade de transporte.

Embora a reação de síntese de hidrocarbonetos a partir do gás natural seja conhecida há mais de 80 anos, seu uso ainda sofre devido ao seu elevado custo comparado a produção de hidrocarbonetos a partir do petróleo. A redução de custo de produção, o desenvolvimento de novas tecnologias de reatores, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos para a reação e o melhor entendimento do mecanismo de reação da síntese Fischer-Tropsch (SFT) são pontos que tanto a comunidade científica como os setores de pesquisa e desenvolvimento das indústrias petroquímicas estão tentando resolver no presente momento, de forma a tornar a SFT em um processo mais atrativo economicamente.

A pesquisa a ser realizada por esta dissertação tenta abordar alguns dos pontos supramencionados como prioritárias para o desenvolvimento da SFT e seu uso comercial em larga escala no mundo todo. Novos processos vêm sendo desenvolvidos e utilizados nos últimos 10 anos para produção de gasolina, diesel, metanol e DME (dimetiléter), podendo-se citar os processos Sasol e SMD (*Shell Middle Destilate*) que utilizam reatores de leito borbulhante para fazer a conversão do gás de síntese produzido (utilizando gás natural) em gasolina, diesel e graxas (Petersen *et al.*, 2001).

Estas tecnologias podem ser empregadas no Brasil, vindo ao encontro da meta de se aumentar o consumo e utilização do gás natural no país.

1.3 RELEVÂNCIA DO PROJETO

O setor de gás natural no Brasil ainda se encontra em seus primórdios e grande parte do gás consumido se destina a produção de energia e combustível veicular. Poucos projetos se destinam a pólos gás-químicos, cujo projeto mais adiantado é a da Rio Polímeros. Do gás consumido atualmente no Brasil grande parte vem de poços terrestres, porém existe uma grande quantidade de gás em plataformas marítimas que não estão sendo aproveitadas, devido ao transporte deste gás ter um alto custo. O gás das plataformas pode ser convertido em produtos líquidos de forma a: utilizar o gás natural que não tem sido explorado e facilitar o transporte deste gás até os portos numa forma mais fácil e com maior valor agregado.

A Petrobrás tem interesse em utilizar a síntese Fischer-Tropsch em suas plataformas marítimas e esta pesquisa pode auxiliar no desenvolvimento de uma tecnologia nacional para produção de combustíveis a partir do gás natural reduzindo a necessidade de compra de tecnologia patenteada no exterior.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. No capítulo 1, apresentam-se os principais objetivos e justificativas para realização desta dissertação. No capítulo 2, apresenta-se brevemente uma revisão bibliográfica do estudo da síntese de Fischer-Tropsch, bem como os principais mecanismos e catalisadores utilizados neste processo. O capítulo 3 apresenta de forma detalhada todo o procedimento utilizado para o estudo dos catalisadores, da metodologia utilizada para identificação e caracterização, e todos os procedimentos utilizados na reação no reator de leito de lama. O capítulo 4 apresenta de forma sucinta os resultados obtidos das análises físico-químicas e um estudo estatístico das condições operacionais da Síntese de Fischer-Tropsch. Em seguida são apresentadas as conclusões obtidas do trabalho, no capítulo 5.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GÁS NATURAL

O gás natural é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, na maior parte gasosa, cujo principal componente é o metano. É uma fonte de energia menos poluidora, podendo ser encontrado de duas formas no meio ambiente: associado ou não-associado ao petróleo. O gás associado está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás, nos reservatórios. Os gases não associados apresentam quantidades muito pequenas de óleo sendo direcionado exclusivamente para o mercado de gases combustíveis, diferente do gás associado, que terá sua produção determinada pela produção de óleo.

No caso do gás associado, parte deste é reinjetado nos poços, como auxílio na chamada recuperação secundária de poços, sendo utilizado para aumentar a parcela efetivamente recuperável das reservas de petróleo, que é de apenas 30% a 40% do total (Montenegro & Pan, 2000).

O fato de estar ou não associado pode mudar a composição do gás natural, mas basicamente ele é composto por metano, etano, propano e hidrocarbonetos de maior peso molecular. A **Tabela II.1** mostra os principais elementos encontrados no GN na sua forma associada e não associada.

Tabela II.1 -Composição típica do gás natural

ELEMENTOS	ASSOCIADO (%)	NÃO-ASSOCIADO (%)
METANO	81,57	85,48
ETANO	9,17	8,26
PROPANO	5,13	3,06
I-BUTANO	0,94	0,47
N-BUTANO	1,45	0,85
I-PENTANO	0,26	0,20
N-PENTANO	0,30	0,24
HEXANO	0,15	0,21
HEPTANO E SUPERIORES	0,12	0,06
NITROGÊNIO	0,52	0,53
ÓXIDO DE CARBONO	0,39	0,64

Fonte : Agência Nacional do petróleo

O uso como combustível representa a principal aplicação do GN, com mais de 90% comercializados no mundo destinando-se a essa finalidade. É a terceira fonte de energia primária mais importante no mundo, contribuindo com 22% da matriz energética, abaixo apenas do petróleo, com 41%, e do carvão, com 25%. Essa participação tende a se elevar nos próximos anos, com a produção e o consumo de GN crescendo a taxas superiores às dos derivados de petróleo. Uma das razões para esse crescimento elevado está no fato de que, apesar das reservas mundiais de GN serem da mesma magnitude que as de petróleo – da ordem de 1 trilhão de barris equivalentes de petróleo (BEP), a razão reservas/produção para o GN é de 63,4 anos, muito superior à do petróleo: 41 anos (Projeto CT-Petro, 2001).

2.1.1 A questão ambiental

Dentre as fontes energéticas mais abundantes o gás natural é a menos nociva ao meio ambiente. Se considerarmos a demanda cada dia maior por carburantes ambientalmente menos poluentes, como a gasolina e o diesel sem enxofre, e os custos da transformação tecnológica das frotas ao GNL, e por outro lado, as necessidades crescentes de insumos químicos para suportar o desenvolvimento da indústria mundial e as restrições ambientais compreendemos a importância e a potencialidade dos processos de conversão do gás em combustíveis líquidos e gasoquímicos.

Verificamos assim, que o gás natural deverá desempenhar um papel fundamental na economia mundial, permitindo a estruturação de uma civilização tecnológica e economicamente desenvolvida, ambiental e ecologicamente sustentável, atendendo à demanda energética industrial, comercial e residencial e à demanda de insumos da moderna indústria química e de materiais, base do progresso industrial do século XXI.

Este desenvolvimento sustentável tem passagem obrigatória pela transformação da matriz energética do mundo, que será bastante árdua e exigirá antes de qualquer coisa uma mobilização coordenada e a conscientização dos interessados.

2.1.2 Oferta e uso do gás natural

A oferta mundial de gás natural é crescente e atualmente parte deste, é queimada em “*flare*”. Deve-se esperar um melhor aproveitamento do gás e sua conversão direta nos campos produtivos. Os produtores de gás natural encontram-se face a face com o problema de desenvolvimento de campos de produção distantes dos mercados consumidores de combustíveis.

O gás natural é tradicionalmente visto como uma fonte combustível fóssil abundante e menos poluidora para a geração de energia térmica e elétrica. Atualmente 90% do seu consumo global se destinam ao uso combustível ou energético e apenas 10% à produção de amônia ou metanol cujos mercados têm tamanho limitado e consomem apenas uma fração de todo gás natural disponível.

Recentemente foram descobertas várias reservas de gás natural em regiões remotas, de difícil acesso e submarinas, sendo que o tamanho destas reservas compensa o aproveitamento do gás natural nelas contidas. Infelizmente, não é economicamente viável a construção de gasodutos ligando estas reservas aos principais locais consumidores deste gás. Sendo que a melhor estratégia para o aproveitamento destas reservas será a conversão do gás em produtos líquidos de maior valor agregado e que tenham maior facilidade de transporte.

Neste panorama, os processos de conversão do gás em combustíveis líquidos, através da tecnologia GTL (*Gas to liquid*), apresentam-se como escolha natural, pois além de economicamente atrativos, são atividades industriais que não requerem insumos nem geram rejeitos agressivos ao meio ambiente.

Os produtos derivados da tecnologia GTL apresentam vantagens econômicas, nos quais podemos citar:

- i) O custo de transporte é menor do que o do gás natural, sendo que o gás natural liquefeito (GNL) possui uma densidade energética bastante significativa (cerca de 600 vezes maior que o GN nas condições padrões de temperatura e pressão, 25°C e 1atm), sendo transportado uma maior quantidade de massa num menor espaço.
- ii) Os produtos obtidos a partir desta tecnologia apresentam vantagens ambientais importantes em relação aos produtos tradicionais, dentre os quais podemos destacar: os derivados gerados apresentam um teor de enxofre bem menor e não há presença de

NOx. Por estas razões, a participação mundial do gás natural na matriz energética mundial (hoje em 22%) está crescendo a taxas superiores do que os dos derivados do petróleo (Davis, 2002)

2.2 TRANSPORTE DO GÁS NATURAL

Apesar das diversas vantagens, o GN apresenta uma característica desvantajosa bem destacada - o elevado custo no transporte – que se dá por conta da dificuldade em se armazenar o GN em recipientes. Atualmente existem duas alternativas práticas para o transporte de GN, restringindo grandemente sua versatilidade em relação ao petróleo. Estas duas formas de transporte são através de gasodutos ou mediante tanques metaneiros (também conhecidos como navios criogênicos). Ambas as formas de transporte requerem tecnologia específica e geralmente de alto custo. Por exemplo, em tanques criogênicos, apresenta-se como uma tecnologia muito cara por requerer estações de liquefação e regaseificação nos pontos de envio e recepção, respectivamente (**Figura II.1**).

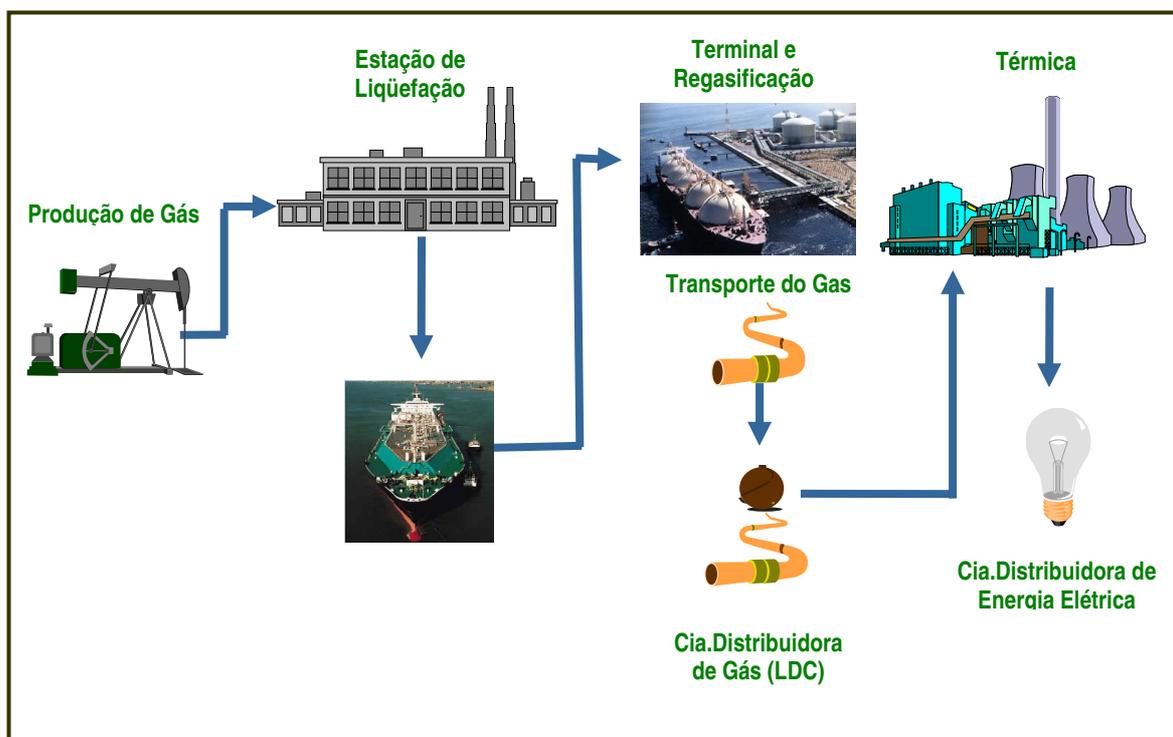
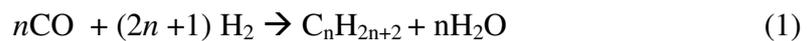


Figura II.1 – Fluxograma da tecnologia GNL mediante tanques metaneiros.

Fonte: Silveira, 2000 - Petrobrás.

2.3 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A síntese de Fischer-Tropsch é uma reação de polimerização do monóxido de carbono (CO) na qual o gás de síntese (H_2+CO) reage na presença de um catalisador de ferro ou cobalto para produção de hidrocarbonetos e produtos oxigenados (Davis,2003). A reação de FTS pode ser expressa como:



Onde n é definido como $n = 1/(1- \alpha)$ e α é a taxa que relaciona as taxas de terminação e propagação da cadeia (Anderson, 1984). Quando catalisadores de ferro são utilizados nas reações de FTS, reações de *Water gas Shift* (WGS) podem ocorrer. Este tipo de reação consome CO e H_2O formados pela reação de FTS produzindo hidrogênio e dióxido de carbono. A reação de WGS é representada como:



Atualmente, existem várias companhias que procuram deter a tecnologia da síntese de Fischer-Tropsch, estando estas em estágio de pesquisa, projeto de planta piloto, ou planejamento de plantas de larga escala. Dentre estas companhias incluem o Grupo Shell, Exxon, Syntroleum, Rentech, Texaco, ARCO, BP e Sasol.

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

- Geração do gás de síntese,
- Conversão do gás de síntese (Síntese FT),
- Hidroprocessamento.

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas, e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado e otimizado, sendo um interessante desafio a obtenção de metodologias que combinem essas três etapas de forma que a obter custos efetivos mais baixos. Para tornar a tecnologia GTL mais competitiva, o desafio vai além da otimização dos aspectos conhecidos desta tecnologia, mas inclui também aspectos

como desenvolvimento de catalisadores e mecanismo de reação e que talvez ainda compreendam os primeiros estágios desse desenvolvimento (Vosloo,2001) .

A **Figura II.2** mostra de forma sucinta todas as etapas do processo Fischer-Tropsch desde a obtenção do gás natural até a fase final de hidrotratamento dos produtos.

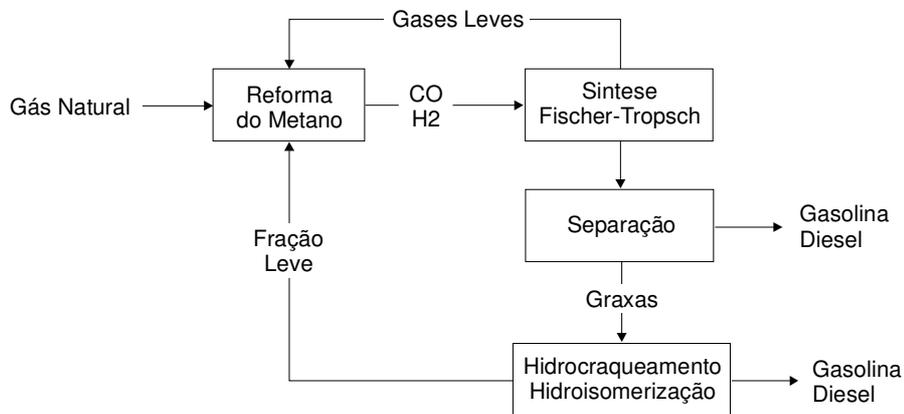


Figura II.2 - Etapas do Processo de Fischer-Tropsch

2.3.1. Geração do gás de síntese

As plantas de geração de gás de síntese correspondem cerca de 60-70% dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, o que explica o grande esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (Dry,2002). O principal problema técnico a ser solucionado é a geração de gás de síntese com uma relação H_2/CO igual ou próximo a 2. Esta relação permite otimizar o processo de conversão por Fischer-Tropsch na faixa para produção de diesel (Aasberg-Petersen *et al.*,2001)

As principais tecnologias de reforma utilizadas para a conversão do gás natural em gás de síntese são:

- (i) reforma a vapor;
- (ii) oxidação parcial;
- (iii) reforma autotérmica;
- (iv) reforma a seco.

A escolha da tecnologia de reforma terá grande influência na eficiência térmica da planta e nos custos de capital do reformador. Um dos maiores desafios deverá ser a otimização e a integração entre a geração e as seções da conversão do gás de síntese (Vosloo, 2001).

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

(i) Reforma a vapor

Uma vantagem da reforma a vapor é que este processo não precisa de uma planta de O₂. No entanto, a reforma a vapor é mais cara que os processos de oxidação parcial e de reforma autotérmica. Outras desvantagens da reforma a vapor são:

- Gás de síntese com uma razão H₂/CO > 4, que é bem mais alta do que a necessária para a seção de FT,
- Conversão mais baixa de metano devido a uma temperatura de operação inferior a 900°C.
- Grande consumo de água, o que é desaconselhável para regiões mais áridas.

O reciclo de CO₂ e remoção do excesso de H₂ pelo uso de membranas diminuem a taxa de H₂/CO a um nível aceitável (2/1) para a síntese de FT.

(ii) Reforma por oxidação parcial (POX)

A combustão parcial não catalítica do metano produz gás de síntese com uma razão H₂/CO >2 que é próxima ao ponto máximo necessário para a síntese de Fischer-Tropsch.



Essa baixa razão de H₂/CO resulta pelo fato de pouco ou nenhum vapor ser usado no processo. Devido à ausência de catalisador, o reformador opera a uma temperatura de saída de aproximadamente 1400°C. Esta alta temperatura, juntamente com a ausência de catalisador tem as seguintes desvantagens quando comparadas ao reformador autotérmico:

- formação de fuligem e níveis muito altos de amônia e HCN, necessitando uma prévia limpeza do gás;
- elevado consumo de oxigênio;

- devido à ausência de reação de *Water gas Shift* (WGS), o metano não convertido assim como o metano produzido pela reação de FT não pode ser reciclado para o reformador sem a previa remoção do CO₂, formado pela combustão completa do metano.

(iii) Reforma autotérmica

A reforma autotérmica utiliza um catalisador para reformar o gás natural em gás de síntese na presença de vapor e oxigênio. Devido às condições de operação mais brandas (temperatura de operação próxima de 1000°C) e o uso de vapor (uma razão vapor/carbono (V/C) normalmente maior que 1,3), o gás de síntese é livre de fuligem e são produzidas quantidades menores de amônia e HCN, quando comparado com reforma por oxidação parcial.

Embora a razão V/C seja de 1,3, o gás de síntese tem uma razão H₂/CO de aproximadamente 2,5, que é maior que a razão necessária para a síntese de FT. A razão H₂/CO pode ser controlada combinando-se a redução da razão V/C com o reciclo do CO₂ no reformador.

(iv) Reforma a seco

A reforma do gás natural com CO₂, processo conhecido como reforma a seco, também se mostra vantajosa para algumas aplicações, pois a razão H₂/CO (em torno de 1) é mais adequada para certos processos industriais, como a hidroformilação e a síntese do ácido acético e éter dimetílico, além de suas vantagens ambientais, pois reduz as emissões de CO₂, principal causador do efeito estufa.

A principal reação envolvida na reforma do metano com CO₂ é:

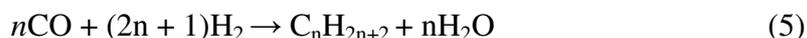


O principal inconveniente deste processo é a formação de carbono (coque) no reformador devido ao craqueamento do metano e ao desproporcionamento do CO.

2.3.2. Conversão do gás de síntese

A conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos se baseia no processo Fischer-Tropsch. Atualmente, existem duas opções bem definidas: o processo FT a baixas temperaturas e a altas temperaturas. O primeiro é empregado na produção de graxas que, após a etapa de hidrocessamento, são convertidas em nafta ou óleo diesel (Espinoza *et al.*,1999). O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de α -olefinas (Steynberg *et al.*,1999).

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



Devido à reação de conversão ser extremamente exotérmica, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos, permitindo um aproveitamento energético mais eficiente. Uma vez que além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam a formação de coque, que se depositam na superfície dos catalisadores, com perda de produtividade.

2.4. HIDROPROCESSAMENTO

A crescente demanda de produtos destilados com especificações anti-poluentes cada vez mais restritas, tais como diesel com baixo teor de enxofre conduziram a um crescente interesse das indústrias de refinamento em processos de hidroconversão de matérias primas pesadas e destilados a vácuo (Calemma *et al.*,2000).

Durante os processos de hidroconversão ocorrem, simultaneamente, duas reações: craqueamento e isomerização, o termo hidroisomerização é usado para indicar uma situação na qual a isomerização predomina sobre o hidrocraqueamento. Dependendo das necessidades e das características da matéria prima, hidrocraqueamento e hidroisomerização são utilizadas com uma extensa gama de catalisadores desenvolvida para aplicações específicas (Sequeira Jr.,1994; Scherzer e Gruia, 1996).

Os catalisadores utilizados são bifuncionais, ou seja são caracterizados pela presença de sítios que provêm à função de isomerização e de craqueamento.

O hidrocessamento é uma etapa na qual hidrocarbonetos de alto peso molecular são decompostos em moléculas menores, de acordo com a linha de produtos desejados (nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, parafinas e outros). Esta corresponde à terceira etapa do processo de conversão de FT e é utilizada para o tratamento da graxa produzida no processo FT. A graxa é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da graxa, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (Vosloo,2001).

2.5. MECANISMO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Tendo em vista a importância do potencial econômico da reação de Fischer-Tropsch, uma compreensão detalhada do mecanismo do processo é altamente desejável. Tal entendimento poderia possibilitar aplicações mais eficientes nas operações industriais (Overett *et al.*, 2000).

O mecanismo de reação da síntese FT consiste de uma polimerização do CO que leva a uma distribuição dos produtos com diferentes pesos moleculares (Anderson, 1956), chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF):

$$F_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (6)$$

Onde o termo F_n é a fração de átomos de carbono livre dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono e α determina a distribuição do número de carbono total dos produtos de FT. Vale salientar que uma distribuição de peso molecular similar foi observada durante o processo de policondensação por Schulz e polimerização via radical livre por Flory (Hinderman *et al.*, 1967).

Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade de gases até graxas.

Considerando o seguinte mecanismo de crescimento de cadeia apresentado na **Figura II.3**, temos:

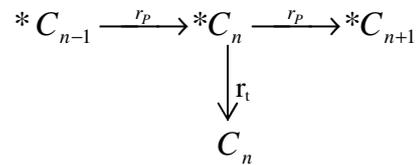


Figura II.3 – Mecanismo de terminação e propagação de cadeia. (Schulz,1999)

Onde $*C_n$ é um intermediário da reação, C_n é um produto resultante de $*C_n$ por uma reação de terminação (não envolvendo crescimento de cadeia), no qual temos que $*C_{n-1}$ é um precursor da reação.

No estado estacionário ter-se-á,

$$[*C_n] = \text{cte}, \quad (7)$$

ou seja:

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = r_p[C_{n-1}] - (r_p + r_t)[*C_n] \quad (8)$$

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = 0 \quad (9)$$

Rearranjando a equação (8), obtemos a seguinte relação:

$$\frac{[*C_n]}{[C_{n-1}]} = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (10)$$

Nestas relações $[*C_n]$ é a concentração do intermediário n, e r_p e r_t são pseudo-constantes de taxa de primeira ordem para as reações de propagação e terminação da cadeia, respectivamente.

Deste modo, podemos definir a constante α como:

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (11)$$

Este resultado representa, por um lado, a probabilidade de que a cadeia seja propagada, e, por outro lado, a relação entre as concentrações de dois produtos “consecutivos” da reação, quando em regime estacionário.

A relação da distribuição de hidrocarbonetos em função de α (fator de probabilidade de crescimento da cadeia), é mostrada na **Figura II.4**, e dependendo da faixa dos produtos desejados podemos otimizar o processo para obter-los. A faixa de α depende das condições reacionais e do tipo de catalisador empregado (van der Laan, 1999).

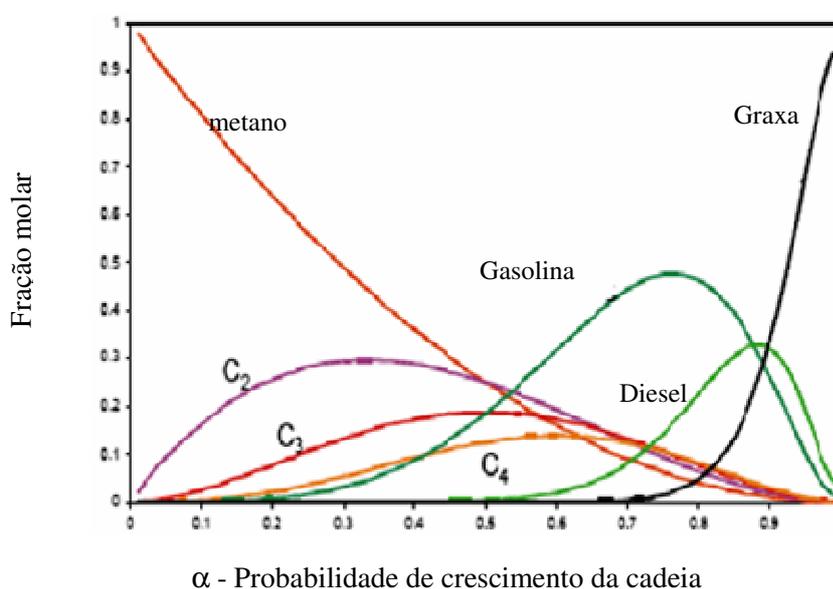


Figura II.4- Distribuição de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia (α) (van de Laan, 1999).

Com o objetivo de priorizar a produção de hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) na síntese de FT é necessária uma mudança na distribuição de ASF. Uma forma de se fazer essa modificação é pela redução de formação de hidrocarbonetos pesados, através do conhecimento dos efeitos dos promotores estruturais, aumentando a taxa de propagação (r_p) e diminuindo a taxa de terminação (r_t) reduzindo a quantidade dos compostos leves por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando o aumento da cadeia de carbono, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (Sapag *et al.*, 2001).

Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há mais de 80 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido (Davis, 2003). Recentemente alguns pesquisadores têm utilizado a química de coordenação, através de técnicas de ciência de superfície, para esclarecer os mecanismos das reações de Fischer-Tropsch (Overett *et al.*, 2000).

2.5.1. Formação de espécies de metileno: geração do “monômero”

A maioria dos produtos da síntese Fischer-Tropsch são hidrocarbonetos lineares, e o modo da formação destes é o foco da maioria dos estudos mecanísticos. É amplamente aceito que a reação de FT possa ser vista como uma polimerização de unidades de metileno ($\bullet CH_2$), chamada de mecanismo de carbeno, como originalmente proposto por Fischer e Tropsch, 1926. Vários outros mecanismos foram propostos durante décadas, incluindo mecanismos que envolvem espécies de hidroxicarbeno ($\bullet CHO$) (Kummer e Emmet, 1953) e inserção de CO (Henrici-Olive e Olive, 1976).

A **Figura II.5** mostra uma representação esquemática desses três mecanismos utilizados na síntese de FT. O mecanismo de inserção do CO para crescimento de cadeia (inserções de CO sucessivas e hidrogenações das espécies acil resultantes) tornou-se menos aplicado devido à observação que a maioria dos catalisadores ativos para a reação de Fischer-Tropsch também dissocia o CO quando este é adsorvido na superfície catalítica na temperatura de reação de Fischer-Tropsch (Brodén *et al.*, 1976). Porém, a etapa de inserção do CO é utilizada frequentemente para considerar a formação de oxigenados, usualmente com funcionalidade terminal. É amplamente aceito que a iniciação do processo de Fischer-Tropsch envolve a adsorção e subsequente dissociação de CO na superfície do catalisador. Isto é apoiado por evidências experimentais e estudos teóricos (Hoffmann e Sung, 1985). Não está totalmente claro como o H_2 se dissocia na superfície de catalisador. Contudo, a maioria dos pesquisadores aceita a dissociação do H_2 para formar espécies híbridas na superfície. Reações de hidrogênio com átomos de carbono na superfície (carboneto) levam conseqüentemente para a formação metino ($\equiv CH$) e metileno ($=CH_2$). As unidades de metileno assim formadas são unidades de monômero para a reação de polimerização global.

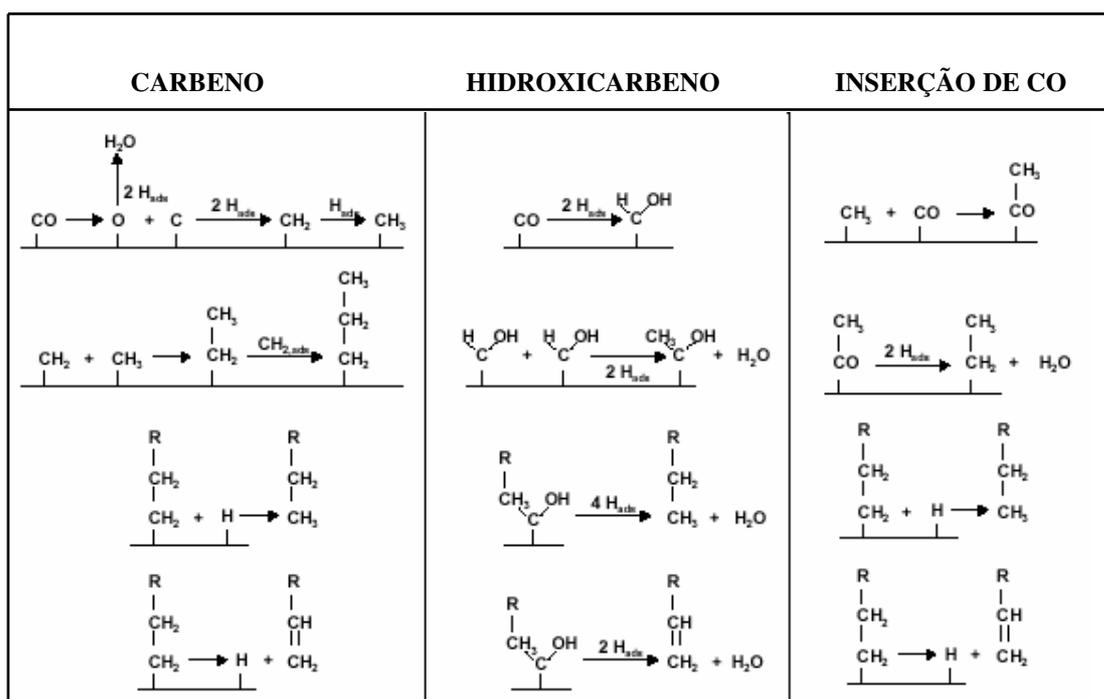


Figura II.5 – Representação esquemática de três mecanismos básicos de reação de Fischer-Tropsch: mecanismo de carbênio, mecanismo de hidroxycarbênio e mecanismo de inserção de CO (Anderson, 1984).

2.5.2. Mecanismo alquil para propagação e terminação de cadeia

O mecanismo alquil para a reação de Fischer-Tropsch foi proposto por Brady e Pettit, 1980. Os autores observaram que quando o diazometano é passado sobre catalisadores como Ni, Pd, Fe, Co, Ru ou Cu, o produto primário obtido era o etileno. Porém, quando H₂ era misturado com diazometano na presença de um catalisador, uma gama de hidrocarbonetos similar à distribuição do produto da reação de Fischer-Tropsch era obtida. Eles concluíram que existe uma reação entre o metileno e o hidrogênio superficial formando um metil na superfície do catalisador, e o crescimento da cadeia se dá por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil (**Figura II.6**). A etapa de terminação do crescimento da cadeia leva a uma eliminação do β-hidreto para formar α-olefinas (**Figura II.7**) ou através de uma redução do hidreto superficial para formar alcanos (parafinas).

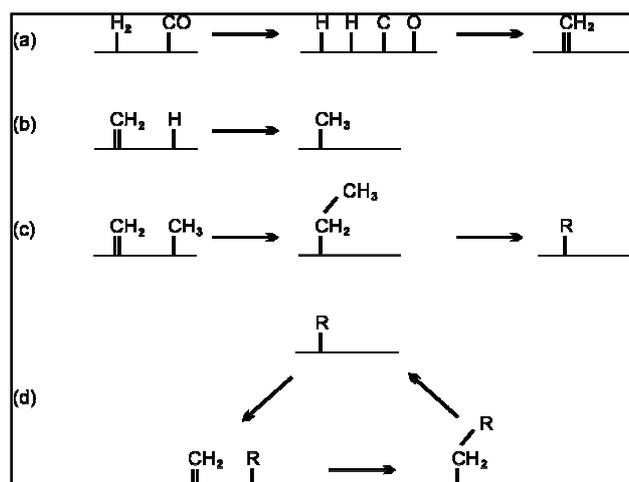


Figura II.6 . Mecanismo alquil para iniciação e crescimento de cadeia na reação de Fischer-Tropsch. (Overett *et al.*, 2000).

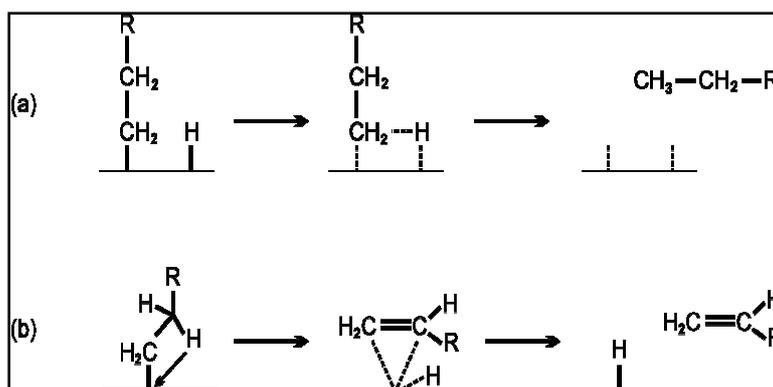


Figura II.7 Termino do mecanismo alquil. a) Formação de alcanos através de uma redução com Hidrogênio superficial. b) Formação de α -Olefina através de uma reação de eliminação (Overett *et al.*, 2000).

2.5.3. Mecanismo alquênil para propagação e terminação de cadeia

O mecanismo de alquênil (**Figura II.8**) foi proposto por Maitlis, 1989, como uma alternativa ao mecanismo alquil. Este mecanismo propõe que a reação de Fischer-Tropsch é uma polimerização de espécies metileno na superfície do catalisador, sendo formados pela quimisorção dissociativa do gás de síntese com a subsequente hidrogenação das espécies carboneto na superfície do catalisador. A reação é iniciada pela formação da espécie vinil na superfície ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) através da reação de uma espécie metino de superfície ($\equiv\text{CH}$) e um metileno de superfície ($=\text{CH}_2$). O crescimento da cadeia ocorre pela

reação da espécie vinílica com um metileno na superfície para formar uma espécie alil ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). A espécie alil sofre isomerização para então formar uma espécie alquenil ($-\text{CH}=\text{CHCH}_3$) que posteriormente pode reagir. A etapa de terminação ocorre quando a espécie alquenil é reduzida pela reação com um hidrogênio superficial formando um alceno livre.

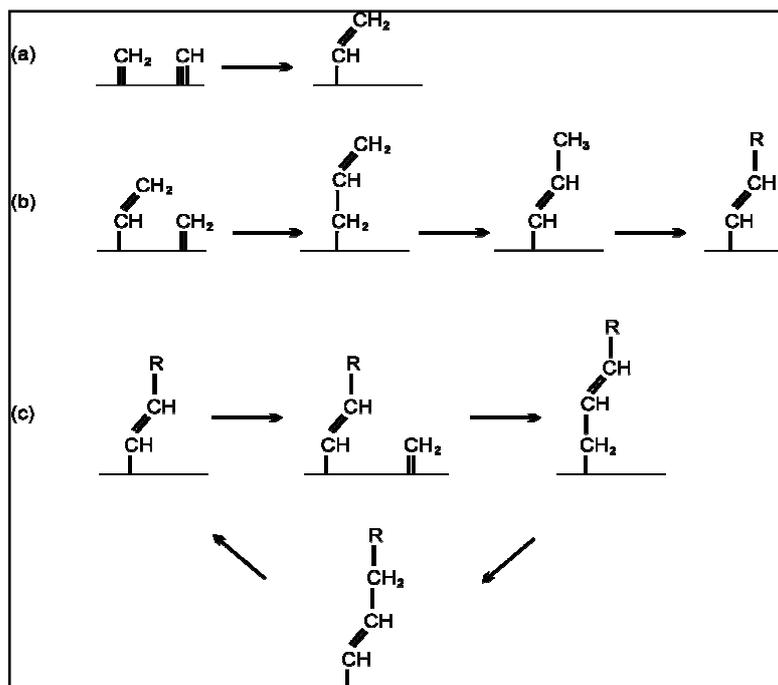


Figura II.8. Mecanismo alquenil para a reação de Fischer-Tropsch.(Overett *et al.*, 2000).

2.5.4 Readsorção de Olefinas

Olefinas quando adicionada ao gás de síntese podem iniciar o crescimento de cadeias (Claeys, *et al.*,1997; Schulz e Claeys,1999). Mecanicamente, isto significa reversibilidade da síntese de Fischer-Tropsch para desorção de olefinas em sítios ativos (**Figura II.9**). A reversibilidade de desorção de olefinas foi incluída em modelos cinéticos de síntese de Fischer-Tropsch (Schulz e Claeys,1999). De forma interessante, o efeito causa uma diminuição no conteúdo de olefinas nos produtos de reação com aumento no número carbono do produto de parafina.

A probabilidade de readsorção de olefinas em sítios ativos para os catalisadores de cobalto e ferro dependerá do seu número de carbonos, visto que sua reação depende do tempo de residência e do número de carbonos (**Figura II-9**). Portanto, a reversibilidade de desorção de olefinas (readsorção de olefinas) modifica a distribuição dos produtos molares em frações de número de carbono de tal modo que na distribuição logarítmica molar (gráfico-ASF), é obtida uma elevada probabilidade de aumento das cadeias carbônicas. Este efeito foi investigado e proposto por Schulz e Claeys (1999).

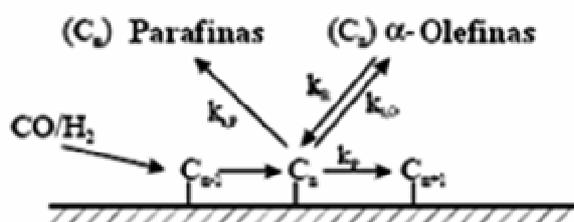
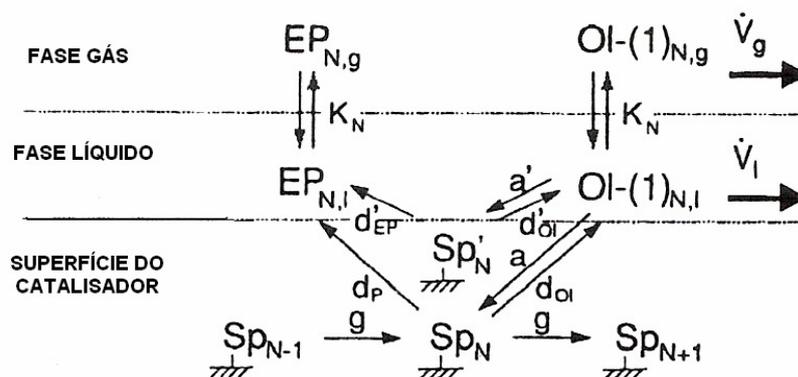


Figura II.9 Esquema de reação do modelo de distribuição do produto para readsorção de Olefinas.

A readsorção de olefinas em sítios ativos aumenta o peso molecular médio dos produtos e este é um efeito vantajoso quando direcionamos para a reação um máximo rendimento na produção de diesel em processos que incluem o hidrocraqueamento.

No esquema cinético, **Figura II.10**, proposto por Schulz e Claeys (1999) para síntese de Fischer-Tropsch no estado estacionário, um sistema bem agitado, no reator de lama (*slurry*), olefinas primárias podem adsorver não só em sítios ativos de Fischer-Tropsch, mas também (reversivelmente) como espécies de superfícies em diferentes sítios, onde eles podem também reagir e desorver como produtos finais (EP: parafinas e olefinas internas).



Sp - Espécies de superfície
 Ep - Produto final
 K - constante de equilíbrio de solubilidade
 V - Fluxo volumétrico na saída do reator

Ol-(1) Olefinas-(1)
 g - Crescimento
 d - desorção
 a - adsorção

Índices:
 N- n° de carbonos
 g - gasosos
 l - líquido
 p - parafina

Figura II.10 Modelo Cinético (superfície de polimerização não-trivial) da Síntese Fischer-Tropsch. (Schulz *et al.*, 1999)

Com este esquema cinético, as composições dos produtos para o catalisador de cobalto foram modeladas com sucesso (Schulz e Claeys, 1999). Este modelo se suporta no conceito de sítios especiais (sítios planos) onde ocorrem à hidrogenação e isomerização de olefinas. Um esquema cinético de hidrogenação secundária de olefinas e isomerização é apresentado na **Figura II.11** (Schulz *et al.*, 1988).

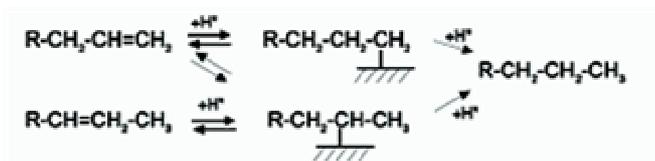


Figura II.11 Reações secundárias de olefinas (Schulz *et al.*, 1988)

Existem somente duas etapas elementares para este esquema, a adição reversível (rápida) do átomo de hidrogênio para olefinas (Schulz *et al.*, 1988; Schulz. e Nie, 1998) para a formação do alquil reversível e a adição irreversível (lenta) de hidrogênio para um espécie alquil para formar uma molécula de parafina.

Sabe-se que a reação de Fischer-Tropsch não possui um mecanismo definido. Considerada por muitos pesquisadores como reações não triviais de polimerização. Porém, dependendo das condições operacionais e do tipo de catalisador, ferro ou cobalto, pode-se obter, através de dados experimentais, os possíveis mecanismos para a reação de FT. Porém é amplamente aceito pelos pesquisadores que os mecanismos alquil, alquenil e readsorção de Olefinas ocorram juntos nas etapas de propagação e terminação da Síntese de Fischer-Tropsch.

2.6. REATORES UTILIZADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Os reatores empregados nesta tecnologia são reatores multifásicos, também conhecidos como reatores multipropósitos. Pois duas ou mais fases são necessárias para conduzir a reação. A maioria dos reatores multifásicos para a SFT envolve fase gasosa e líquida que estão em contato com um sólido (catalisador).

Os dois principais tipos de reatores multifásicos discutidos serão: reatores de leito de lama (*slurry beds*), de leito fluidizado (*fluidized beds*), nos quais têm sido largamente utilizados na síntese de Fischer-Tropsch.

Ramachandran e Chaudhari (1983) destacam algumas aplicações mais recentes dos reatores trifásicos, onde dois gases reagem na presença de um catalisador disperso num meio líquido inerte. São aplicações tais como: remoção de gases poluentes (SO_2 , H_2S) por oxidação numa lama contendo carbono como catalisador; síntese de hidrocarbonetos a partir da reação de CO e H_2 (síntese de Fischer-Tropsch) em um reator de lama na presença de uma suspensão catalítica; hidrogenação de acetileno; oxidação de etileno a óxido de etileno. A síntese de Fischer-Tropsch efetuada em reatores na forma de lama (*slurry*) vem sendo bastante estudada, e alguns trabalhos da literatura (Bukur et al., 1995; Davis e Raje, 1997) apontam algumas vantagens dessa forma de operação comparada ao processo convencional na fase vapor.

2.6.1 Reatores de leito de lama

Nos últimos anos tem havido uma ênfase crescente no estudo de reatores de leito de lama na área de engenharia de reatores químicos. O reator de leito de lama é um reator

de escoamento multifásico no qual o reagente gasoso é borbulhado através de uma solução contendo as partículas de catalisador sólido.

Estes reatores são freqüentemente usados como reatores contínuos, semi-contínuos ou batelada. São bastante flexíveis e são largamente empregados em processos industriais, notadamente na condução de reações de hidrogenação e em aplicações biotecnológicas. Na indústria da química fina são particularmente empregados em processos fermentativos (Biard e Baldi,1999).

A característica básica destes reatores é a presença de três fases bastante distintas: gasosa, líquida e sólida (catalisador), o que lhes confere certa complexidade pelo efeito combinado de reação química e transferência de massa entre as fases envolvidas. Embora simples na sua construção, estes equipamentos possuem comportamento hidrodinâmico complexo que depende das propriedades físico-químicas das fases envolvidas, das condições operacionais, assim como das características de projeto.

Uma das principais vantagens dos reatores de leito de lama é que o controle de temperatura e a recuperação do calor são facilmente alcançados. Além disso, pode-se manter a atividade catalítica global constante pela adição de pequenas quantidades de catalisador em cada ciclo, durante a operação batelada, ou pela alimentação constante durante a operação contínua (Sales, 2001).

A tecnologia FTS em leito de lama possui diversas vantagens quando comparado ao tradicional processo de leito fixo; tais como: alta conversão por passe, baixo investimento de capital e potencial para operar com alimentação de gás de síntese rico em monóxido de carbono (Espinoza,1995), além das outras características anteriormente citadas.

Um aspecto crítico do modelo do reator de lama (**Figura II.12**) é a separação do catalisador da graxa. A Empresa Sasol, pioneira na tecnologia em larga escala, teve sucesso no desenvolvimento de um sistema de separação catalisador/graxa muito eficiente. Através da união das características do catalisador com as do sistema de separação, a perda do catalisador pode ser restrita a poucas partes por milhão (ppm) na produção de graxa pelo processo de FT. Manipulando as condições de operação (por exemplo: temperatura, pressão e composição do gás) pode-se controlar a distribuição dos produtos do processo de FT.

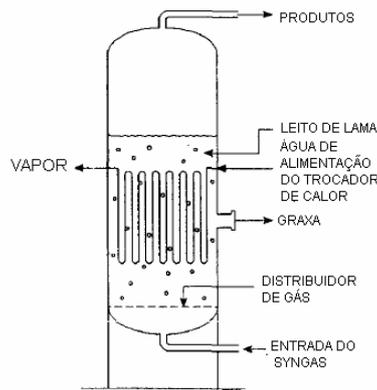


Figura II.12 - Reator de leito de lama.

2.6.2 Reator de leito fluidizado

O reator de leito fluidizado (**Figura II.13**), para a síntese de Fischer-Tropsch, é composto por um sistema com duas fases, uma sólida e uma gasosa. Neste tipo de reator não se tem a fase líquida, assim o sistema pode conduzir a uma aglomeração sólida e ocorrer a perda da fase fluida.

Segundo Steynberg *et al.* (1999) estes reatores são utilizados pela empresa Sasol para produção de gasolina e α -olefinas. Dentre as principais características dos reatores de leito fluidizado podemos citar:

- Produção de hidrocarbonetos leves (faixa de C_2 a C_7).
- Possui um maior controle da temperatura.
- Operaram acima do ponto de orvalho dos hidrocarbonetos a serem produzidos, para evitar a formação de produtos líquidos que possam depositar sobre o catalisador causando aglomeração de partículas.

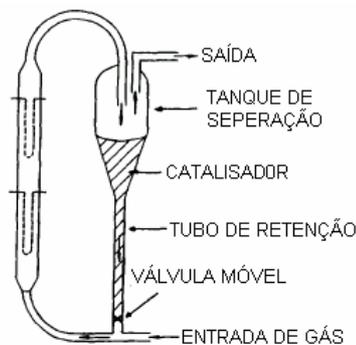


Figura II.13 - Reator de leito fluidizado.

A grande vantagem dos reatores de leito fluidizado, quando comparado aos de leito fixo, reside num melhor controle da temperatura, evitando a ocorrência de pontos quentes (*hot spots*); na facilidade da troca de catalisador, no caso de desativação, e na redução dos efeitos de difusão intraparticular em catalisadores.

2.6.3 Reator de leito fixo

Recentemente têm sido desenvolvidos reatores de leito fixo, **Figura II.14**, em substituição aos de leito fluidizado. A natureza exotérmica da reação de FT combinada com a alta atividade dos catalisadores de cobalto causa uma mudança de temperatura no reator de crucial importância, podendo causar a desativação do catalisador. No caso do reator de leito fixo tubular, isto se torna sempre mais problemático devido ao perfil de temperatura dentro do tubo. Este problema pode ser controlado encontrando-se a estabilidade entre o diâmetro do tubo e o uso de resfriamento, assim como a reciclagem de inertes.

Estes reatores são utilizados pela empresa Sasol na produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular (graxas) e diesel de alta qualidade (Bukur *et. al.*, 2002).

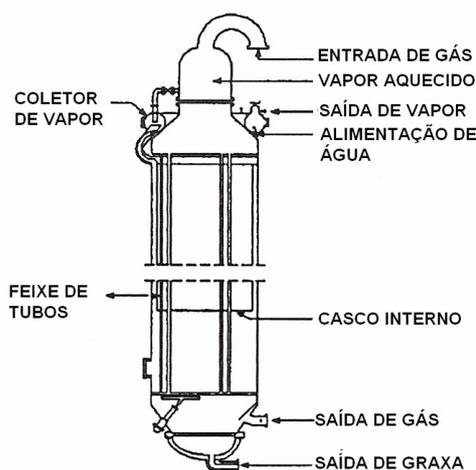


Figura II.14 - Reator de leito fixo

2.7. CATALISADORES PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Os catalisadores para a SFT são normalmente preparados por deposição de um precursor do metal sobre a superfície do suporte através de processos como: precipitação, impregnação ou troca iônica. Após esta etapa, o catalisador é seco, calcinado e submetido à ativação com fluxo de gás, que pode ser o hidrogênio, monóxido de carbono ou gás de síntese ($\text{CO}+\text{H}_2$), para formar a fase metálica ativa. Desse modo, as inter-relações entre a composição do catalisador e as condições de síntese determinam a atividade e seletividade para um dado conjunto de parâmetros reacionais ou de processo. Talvez mais que em qualquer outra reação de hidrogenação, a seleção do “melhor” catalisador é etapa crucial na tecnologia de STF (Adesina,1996).

Atualmente, existem diversos metais que apresentam atividades para produção de hidrocarbonetos, dentre os quais podemos citar: ferro, cobalto e rutênio. Sendo que o rutênio devido ao seu elevado preço possui aplicações muito limitadas na indústria.

Catalisadores baseados em ferro e cobalto são largamente utilizados em processos industriais. A principal diferença entre estes catalisadores é a formação de produtos oxigenados que é o subproduto obtido a partir da reação com o cobalto, e com o catalisador de ferro o subproduto é o dióxido de carbono e a água (Davis, 2003).

A influência da temperatura, na seletividade dos produtos, é consistente para todos os catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch: aumentando-se a temperatura de operação a seletividade muda no sentido da formação de hidrocarbonetos de peso molecular mais baixo, ao mesmo tempo em que o conteúdo de álcoois nos produtos diminui (Davis, 2003).

2.7.1 Catalisadores de ferro

Os catalisadores de ferro fazem uso de um promotor alcalino, álcalis do grupo I, para atingir elevada atividade e estabilidade (Schulz, 1999). Estes catalisadores possuem duas rotas de seletividade para produção de hidrocarbonetos. A de alta temperatura (270°C) é direcionada para produção de misturas de hidrocarbonetos olefínicos e de baixo peso molecular, produzidos tais como obtidos nos processos de leito fluidizado (*Sasol Synthol Process*). Devido à temperatura de reação relativamente elevada os pesos moleculares médio dos produtos formados são baixos e nenhum produto na fase líquida ocorre abaixo destas condições.

A segunda rota, de baixa temperatura (240°C), é descrita utilizando catalisadores de ferro para produzir elevada atividade catalítica utilizando baixas temperaturas reacionais, onde muitos dos hidrocarbonetos produzidos se encontram na fase líquida nestas condições. A principal fração do produto obtido é a parafina, onde esta é refinada para fins comerciais (Schulz and Cronjé,1997). Porém, esta rota pode ser bastante seletiva para o hidrocraqueamento na produção de combustível diesel de alta qualidade.

Os catalisadores comerciais de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch, geralmente, consistem de ferro precipitado que é promovido com potássio e cobre para se obter uma alta atividade e seletividade, usando Al_2O_3 e SiO_2 como estabilizadores estruturais. Tipicamente para estes catalisadores de Fe suportados, relativamente baratos. Sua fase ativa para a síntese de Fischer-Tropsch parece ser a fase carbeto de ferro, mas também, são formados óxidos, que são ativos para a reação de “*Water gas Shift*”(WGS). Uma alta atividade na reação de WGS faz com que estes catalisadores sejam dependentes da razão H_2/CO no gás de síntese para ter uma alta conversão em hidrocarbonetos. Esta razão é dependente do tipo de matéria-prima utilizada. Usando o carvão, este resulta num gás de síntese com uma baixa relação de H_2/CO , esta carga só pode ser usada em combinação com um catalisador Fe-suportado. Porém, a atividade na reação de WGS do catalisador também resulta em uma baixa formação de coque no processo de transformação de gás em líquidos (O’Brien *et. al.*,2000).

A atividade dos catalisadores de ferro decresce devido à produção de água que é um inibidor para esta reação (Dry,1981). A composição dos catalisadores baseados em ferro muda durante na síntese de Fischer-Tropsch. Zhang *et al.*,(2004), concluíram que dois sítios ativos operam simultaneamente na superfície dos catalisadores de Ferro: carbeto de Fe^0/Fe e a magnetita (Fe_3O_4). A fase carbeto é ativa para dissociação do CO e formação de hidrocarbonetos. Enquanto isso, a fase óxido adsorve o CO para forma produtos predominantemente oxigenados.

Diversos autores propuseram que a magnetita seja a fase mais ativa para a reação de WGS (Zimmerman e Bukur,1990; Zhang e Schrader,1985) em catalisadores do ferro. Lox *et al.*(1988) mostraram que a magnetita coexiste com os vários carbeto de ferro no catalisador durante reações do gás de síntese. Aceita-se geralmente que as reações dos WGS e de FT prosseguem em diferentes sítios ativos nos catalisadores precipitados de ferro (Jager e Espinosa,1995)

Dois metais estão normalmente presentes nos catalisadores de ferro, potássio e o cobre. Esses materiais devem ser incorporados pela técnica de impregnação ao catalisador de ferro precipitado com uma solução aquosa do sal apropriado. O potássio atua na atividade e seletividade do produto do catalisador. O cobre tem influência significativamente na velocidade com que o catalisador de ferro alcança a máxima atividade, mas há controvérsia acerca do seu impacto em outras propriedades sobre o catalisador (Davis, 2003).

2.7.1.1 Efeito do promotor de potássio em catalisadores de ferro

Sabe-se que os átomos de álcali adsorvidos nos metais de transição existem no estado parcialmente iônico, doando uma fração elevada de seus elétrons para a superfície metálica. Esta densidade adicional de elétrons nos átomos da superfície do metal parece ser o fator de maior importância para explicar a influência dos álcalis na ligação quimisorptiva das moléculas de CO e H₂ e a conseqüente promoção da atividade catalítica nas reações da síntese de Fischer-Tropsch (*Overett et al.*, 2000). A capacidade de alguns promotores de doar elétrons modificando as propriedades quimisorptivas dos metais de transição é denominada de efeito ligante. O efeito ligante pode ser igualmente utilizado para explicar a ação de átomos eletronegativos adsorvidos, tais como o enxofre, que atuam como veneno catalítico para os metais de transição, devido ao fato que estes elementos retiram elétrons da superfície do metal, enfraquecendo a ligação do CO na superfície do catalisador e diminuindo desta forma a sua atividade (*Lox et al.*, 1988). Ao contrário, elementos eletropositivos, tais como os álcalis do grupo I, especialmente K₂O, promovem a atividade do catalisador doando elétrons ao metal.

O aumento na densidade eletrônica nos catalisadores pela presença de promotores alcalinos fortalece a ligação carbono-metal, aumentando desse modo à adsorção do CO e aumentando, dessa forma, o tempo de residência do intermediário formado pelo CO na superfície do catalisador. Por outro lado, a mesma transferência de elétrons inibe a adsorção do H₂, uma vez que o hidrogênio atua como um doador de elétrons quando adsorvido na superfície do metal (*Bukur et al.*, 1989).

O potássio foi por muito tempo usado como agente promotor para os catalisadores de ferro. Estes provêm um aumento no rendimento de alcenos e uma diminuição na fração de CH₄ produzido (*O'Brien et al.*, 1996; *Dry*, 1981). O potássio

também pode aumentar a atividade catalítica para a síntese de Fischer-Tropsch e para a reação de WGS (Bukur *et al.*,1990).

Muitos pesquisadores investigaram a influência do potássio em catalisadores de ferro (Huang,1990; Wang,1990; Bukur *et al.*,1995). Acredita-se que a forte basicidade dos metais do grupo IA possuem um efeito significativo tanto na atividade quanto na seletividade dos produtos da síntese de FT (Bell e Jordan,1986).

Embora o potássio melhore a atividade de síntese de FT na fração de produtos pesados (graxas), elevadas quantidades deste promotor podem cobrir uma grande área da superfície do catalisador de ferro, resultando num efeito limitado do mesmo ou até mesmo na diminuição da conversão da síntese de Fischer-Tropsch (Luo *et al.*,2003)

2.7.2 Catalisadores de cobalto

Os catalisadores de cobalto foram aplicados na primeira planta de Fischer-Tropsch pela empresa alemã Ruhrchemie, companhia de exploração de carvão, em 1935 (Pichler *et al.*,1957). O desenvolvimento de catalisadores de cobalto de alto desempenho foram descritos por Kummer e Emmett (1953) como sendo bastante inovador.

Atualmente, os catalisadores de cobalto são utilizados para a produção de diesel por Fischer-Tropsch a partir do gás natural proporcionando a máxima produção de graxas que posteriormente passam por um processo de hidrocraqueamento.

A seletividade na produção de combustível diesel chega a 80%, esta produção pode ser obtida pela combinação da síntese de Fischer-Tropsch/Hidrocraqueamento (Eisenberg *et al.*,1998).

2.7.3 Catalisadores de rutênio

Estes catalisadores são bastante ativos (Vannice,1975), pois trabalham a baixa temperatura e produzem hidrocarbonetos de alto peso molecular (síntese de polimetileno). Pichler e Buffleb (1940) analisaram a reação de crescimento da cadeia de um modo mais claro. Estes atuam como catalisadores na forma de metal puro, sem promotores, isto provê um sistema catalítico simples para a síntese de Fischer-Tropsch, no qual as conclusões do mecanismo devem ser mais fáceis. Devido ao seu elevado preço e reservas mundiais limitadas, este catalisador torna-se inviável para aplicações industriais. Um estudo

sistemático do mecanismo deste catalisador poderia contribuir substancialmente para uma maior exploração dos fundamentos da síntese de Fischer-Tropsch (Schulz,1999).

2.7.4 Comparação entre os catalisadores: Fe X Co, sob o ponto de vista cinético.

Existe um consenso geral na tradicional cinética de Fischer-Tropsch da literatura onde a água ou o CO₂ não possui nenhum efeito inibitório na taxa de reação da síntese de FT nos catalisadores de cobalto. Enquanto o efeito contrário aplica-se para os catalisadores de ferro. Uma análise das equações propostas mostram em geral, com boa aproximação, que a taxa de reação de FTS para os catalisadores de ferro levam em consideração a pressão parcial absoluta dos reagentes. Enquanto que para os catalisadores de cobalto é relatada a taxa de pressão parcial de hidrogênio/ monóxido de carbono.

$$\text{Ferro :} \quad -r_{FT} = \frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O} + bP_{CO_2}} \quad (12)$$

$$\text{Cobalto :} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}^2}{1 + bP_{CO} P_{H_2}^2} \quad (13)$$

Isto resulta que, em princípio, utilizando-se catalisadores de cobalto deveria ser mais fácil de obter alta conversão por passe comparado à utilização de catalisadores de ferro. Assim, podemos dizer que os melhores catalisadores de cobalto são suportados, enquanto os melhores catalisadores de ferro são os precipitados. Resultando numa maior área do metal para o catalisador de ferro quando comparado com os catalisadores de cobalto. Embora seja conhecido que o cobalto possua um maior número de sítios ativos do que o ferro, a alta densidade dos sítios de ferro por unidade de área superficial possa resultar numa maior atividade intrínseca. Esta vantagem dos catalisadores de ferro precipitado em cima dos catalisadores de cobalto suportados tenderá a decrescer até o desaparecimento da conversão devido ao aumento da pressão parcial da água.

Isto significa que existe uma condição operacional ótima para qualquer um dos catalisadores de ferro ou cobalto tornando-os mais produtivos. Uma comparação foi realizada por van Berge (1997), usando dados de catalisadores comerciais de ferro e cobalto, da Sasol, como mostrado na **Figura II.15**. Como esperado, os catalisadores de

ferro foram mais produtivos à altas velocidades espaciais e elevadas pressões. O fato de os catalisadores de cobalto terem sido mais produtivos a baixa velocidade espacial (elevada pressão de água) significa que os catalisadores de cobalto foram mais produtivos sob altos regimes de conversão por passe.

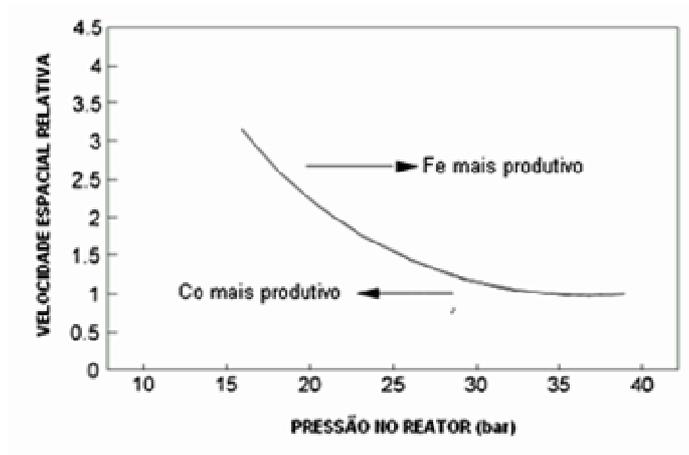


Figura II.15 - Comparação cinética entre os catalisadores de ferro e cobalto (Espinosa *et al.*,1999)

2.8 EXPRESSÕES CINÉTICAS GLOBAIS PROPOSTAS PARA CATALISADORES DE FERRO E COBALTO BASEADO EM SFT.

Em 1956, Anderson propôs uma equação cinética para os catalisadores de Ferro e cobalto para a síntese de Fischer-Tropsch, baseados em trabalhos anteriores. Essas expressões de taxas são:

$$\begin{array}{l} \text{Catalisador} \\ \text{de Ferro} \end{array} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} + b P_{H_2O}} \quad (14)$$

$$\begin{array}{l} \text{Catalisador} \\ \text{de Cobalto} \end{array} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}^2}{1 + b P_{CO} P_{H_2}^2} \quad (15)$$

Anderson mencionou que diversos estudos foram requeridos para estabelecer a validade dessas equações. Outras expressões de taxa foram propostas para ambos os catalisadores de ferro e cobalto, como podem ser observados na **Tabela II.2**.

Tabela II.2. Equações de taxa de reação global de consumo de gás de síntese.

Expressões cinéticas	Referências
kP_{H_2}	- Anderson, 1956 ; - Zimmerman e Bukur, 1990 ;
$kP_{H_2}^a P_{CO}^b$	- Bub e Baerns, 1980 .
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O}}$	- Anderson, 1956 ; - Zimmerman e Bukur, 1990 ; - Dry, 1976 ;
$\frac{kP_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{CO}P_{H_2} + aP_{H_2O}}$	- Huff e Satterfield, 1984 ; - Shen, Zhou, e Zhang, 1994 ,
$\frac{kP_{H_2}^2 P_{CO}}{1 + P_{CO}P_{H_2}^2}$	- Anderson, 1956 ;
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{CO_2}}$	- Zimmerman e Bukur, 1990 ; - Nettelhoff, Ledakowicz e Deckwer, 1985 ;
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O} + bP_{CO_2}}$	- Zimmerman e Bukur, 1990 ;
$\frac{kP_{CO}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + aP_{CO}^{1/2} + bP_{H_2}^{1/2})}$	- Sarup e Wojciechowski, 1989 .
$\frac{kP_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + aP_{CO} + bP_{H_2}^{1/2})^2}$	- Wojciechowski, 1988 .
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{(1 + bP_{CO_2})^2}$	- Chanenchuk, Yates e Satterfield, 1991 .

O ponto em comum entre todos os trabalhos acima é que todas as equações propostas para o cobalto contem termos de hidrogênio e monóxido de carbono, enquanto que, para as equações de ferro levam em conta a presença de água.

Isto significa que, para o caso de catalisadores de ferro, a taxa de reação decrescerá com o aumento da conversão, não somente devido ao consumo de reagentes, mas também devido à formação dos produtos da reação, água e CO₂. Esta observação é muito importante para a otimização do projeto de reatores comerciais para a síntese de Fischer-Tropsch.

vaan Steen e Schultz, 1999, mostraram que a taxa de reação contem os termos de H₂, CO e água. Na qual são aplicados para os catalisadores de ferro e cobalto. Espinoza, 1995 apresentou uma equação válida para catalisadores de ferro, cobalto e rutênio onde fez uma relação da atividade de WGS para cada catalisador específico.

Devido à variedade de expressões de taxa proposta na literatura, concluímos que para um perfeito projeto do reator, o estudo cinético deverá ser realizado levando-se em consideração as características do catalisador específico.

2.9 ATIVAÇÃO CATALÍTICA

Existem três formas gerais que podem ser empregadas para a ativação de um catalisador do ferro e estas utilizam: (1) CO, (2) H₂, ou (3) gás de síntese (CO+ H₂). Nesta operação o óxido do metal é transformado em um metal puro por tratamento térmico, com fluxo de gás. Como nos tratamentos térmicos prévios (calcinação) variáveis como taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de redução, concentração e fluxo de gás tem que ser escolhido cuidadosamente dependendo do tipo de metal, sistema catalítico e reação a ser executada. A qualidade do gás de redução ou mistura é muito importante, pois o vapor de água tem que ser tão baixo quanto possível o que pode prejudicar a alta dispersão do metal (Pinna,1998).

Estudos mostram que o pré-tratamento (ativação) possui um efeito significativo na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador (Davis e Raje,1997).

Em geral, catalisadores de ferro utilizados na síntese de Fischer-Tropsch mostram alta atividade e seletividade para C₅₊ quando submetido ao pré-tratamento com CO. Enquanto quando reduzidos com H₂ mostram alta seletividade de hidrocarbonetos gasosos (principalmente metano e C₅₋) (Bukur e Lang, 1989).

Bukur *et al.*(1995) estudaram o efeito das condições de pré-tratamento em catalisadores de ferro promovidos com potássio para observar sua atividade e seletividade para hidrocarbonetos. Foram observadas baixas seletividade para metano e compostos leves (C_{2-4}) e a alta seletividade para diesel e graxa com pré-tratamentos com CO e CO/H_2 . A **Figura II.16** também mostra a influencia da temperatura de redução com pré-tratamento com H_2 . Reduções a $280^\circ C$ causam uma mudança para produtos com elevado número de carbonos relativos à temperatura de $250^\circ C$. Reduções com gás de síntese na razão de H_2/CO de 0,7 e 2, com temperaturas de $280^\circ C$ e $310^\circ C$, respectivamente aumenta a seletividade para fração graxa.

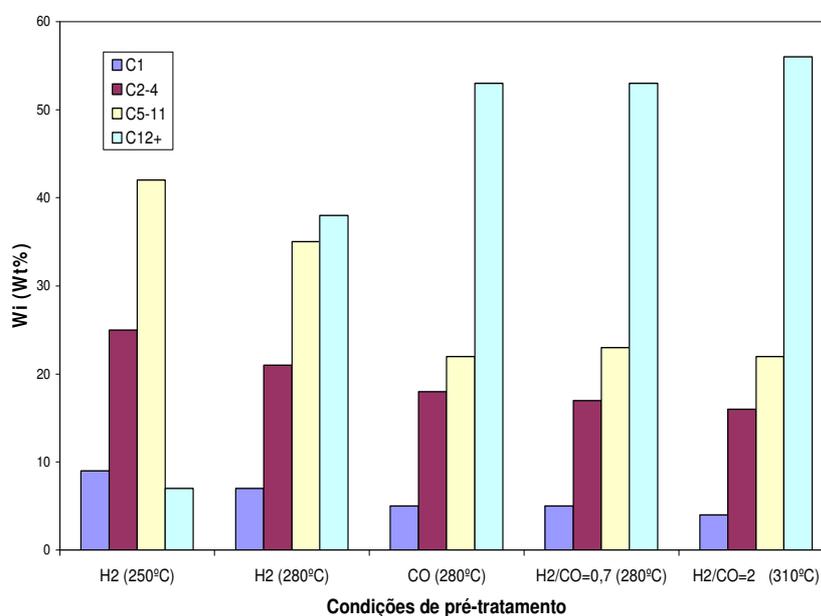


Figura II.16 Efeito das condições de pré-tratamento na seletividade de hidrocarbonetos a $250^\circ C$ e $1,48 MPa$, $H_2/CO=0,67$ (Bukur *et al.*,1995).

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo é descrita a metodologia empregada na síntese e caracterização dos catalisadores. Será abordada também a metodologia experimental empregada nos testes catalíticos para a avaliação cinética do processo de síntese Fischer-Tropsch, conduzidos em um reator de leito de lama (*slurry*) e seus principais parâmetros operacionais: tipo de suporte e razão metal/promotor para a síntese dos catalisadores assim como temperatura, pressão, razão molar CO/H₂ na alimentação para a reação.

3.1 SÍNTESE DE CATALISADORES

Três catalisadores suportados em sílica foram sintetizados com as seguintes razões molares: 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂, 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂ e 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂. Neste estudo também foi utilizado catalisador industrial de ferro precipitado, utilizado na síntese de amônia, na sua forma pura e dopada com agentes promotores.

Os catalisadores suportados em sílica foram obtidos a partir de soluções de nitrato de ferro, nitrato de cobre e bicarbonato de potássio cujas concentrações foram determinadas em base molar em relação ao promotor utilizado. O cálculo foi realizado por intermédio da composição molar de cada componente, onde o mesmo é transformado de mol para massa multiplicando-se pela sua respectiva massa molar. Através da soma da massa de todos os componentes determina-se a massa total do catalisador, segundo as proporções pré-definidas. Em seguida, através da relação atômica do sal foi calculada a massa de cada componente. Pelas quantidades mássicas foram preparados 100mL de solução de Fe e 25mL de soluções de K e Cu.

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação à umidade incipiente. Primeiramente o suporte de sílica (Davidson Grace, modelo Syloid 77) foi posto em contato com uma solução de nitrato de ferro em evaporador rotativo (Tecnal TE-211) a uma temperatura de 65°C, sob um vácuo de 650mmHg durante todo processo. Na sequência impregnou-se o suporte com as soluções de nitrato de ferro, nitrato de cobre e de

bicarbonato de potássio. Ao final de cada etapa de impregnação, o catalisador foi seco em estufa a 90°C durante 12h.

3.1.1 Calcinação do catalisador

Após a secagem os catalisadores foram submetidos à calcinação. Dados da literatura (Unmuth *et al.*, 1980) mostram que em temperaturas superiores a 200°C, o nitrato de ferro se decompõe liberando NO_x e os cátions Fe³⁺ são convertidos em Fe₂O₃ conforme a equação (1).



O processo de calcinação foi conduzido em atmosfera de ar sintético segundo um procedimento em três estágios. Inicialmente a amostra foi submetida, a partir da temperatura ambiente, a uma taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ até 100°C, permanecendo neste patamar por 10min, seguida por uma nova taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ até atingir 300°C. O catalisador permaneceu nessa temperatura durante 5h. Com este procedimento de calcinação decompomos os íons nitratos convertendo os sais dos metais em óxidos.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1 Determinação da composição química

A composição química dos catalisadores foi determinada por métodos analíticos destrutivos baseados na solubilização dos mesmos e a análise conduzida em equipamento de absorção atômica marca Varian modelo Spectra – 10. Análises não destrutivas do catalisador sólido foram também empreendidas para a determinação da sua composição química através da técnica de fluorescência de raios-X, em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100.

3.2.1.1 Identificação do agente solubilizante.

Com o intuito de determinar o melhor reagente para solubilizar as amostras de catalisadores, foram realizados testes com ácido nítrico (HNO_3), água régia ($\text{HNO}_3:3\text{HCl}$) e água régia invertida ($3\text{HNO}_3:1\text{HCl}$).

Para cada catalisador foram pesadas três (3) amostras de 150mg que foram acondicionadas em frascos de polipropileno. Na seqüência foram adicionados 3mL de solução de ácido nítrico nas amostras dos frascos do catalisador 1 ($100\text{Fe}/5\text{Cu}/6\text{K}/139\text{SiO}_2$), 3mL de água régia nas amostras dos frascos do catalisador 2 ($100\text{Fe}/5\text{Cu}/12\text{K}/139\text{SiO}_2$) e 3mL de água régia invertida nas amostras do catalisador 3 ($100\text{Fe}/5\text{Cu}/18\text{K}/139\text{SiO}_2$). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Todas as amostras foram transferidas para frascos de teflon onde permaneceram durante 3 horas sob aquecimento em um bloco digestor com controle de temperatura a 120°C . Este procedimento permitiu selecionar o melhor reagente solubilizante para os catalisadores, ou seja, a água régia invertida.

3.2.1.1.1 Solubilização do catalisador

Para cada catalisador foram pesados 200mg que foram acondicionados em frascos de teflon, adicionado 3mL de solução de água régia invertida, seguido de aquecimento por 3 horas em bloco digestor à temperatura de 120°C . Decorrido este período, o material ficou em repouso até atingir a temperatura ambiente. Observou-se, no entanto, que as amostras ainda apresentavam precipitados, sendo necessária adição de 2mL de HF (ácido fluorídrico). A amostra foi submetida novamente a um período de aquecimento de 3h em bloco digestor para concluir a solubilização. O líquido obtido foi armazenado em frascos de plásticos graduados, onde esta solução foi aferida até 25mL utilizando água mili-Q.

Devido ao método empregado na abertura das amostras consisti na dissolução com HF, o silício presente nos catalisadores foi convertido em gás (SiF_6), e evaporado da solução. Desse modo, a composição de silício foi determinada por balanço de massa, assumindo que a sílica (suporte) não contém impurezas.

3.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100. Foram analisados os catalisadores preparados, a fim de comparar o valor real de cada óxido com o teor nominal, onde foram quantificadas as concentrações de metais no catalisador.

Esta análise utiliza-se de uma fonte geradora de raios-X com energia suficiente para expulsar elétrons dos sub-níveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando esta radiação é absorvida pela amostra causa a expulsão de elétron (elétron primário) dos sub-níveis externos dos átomos, formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, devem retornar ao estado fundamental, o que ocorre quando um elétron de um sub-nível mais externo ocupa o vazio deixado. O processo é acompanhado de liberação de energia sob a forma de radiação X ou ejeção de um segundo elétron. As radiações emitidas, que apresentam comprimentos de onda característicos dos elementos que compõe a amostra, são coletadas e a medida dos seus comprimentos de onda é feita fazendo-se com que elas incidam sobre um cristal analisador conhecido e medindo-se os ângulos de difração. Com isso é possível a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra, sendo necessário, contudo, o uso de padrões apropriados. O material a ser analisado deve estar na forma amorfa para que não ocorra difração. Para tanto a amostra é fundida e depois resfriada, produzindo-se a pastilha a ser analisada.

Os resultados da composição química para os catalisadores de ferro, obtidos a partir das análises de FRX foram utilizados para verificar a eficiência do processo de impregnação adotado neste trabalho.

3.2.3 Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX dos catalisadores após a impregnação com os metais de ferro foram utilizadas na identificação de óxidos que foram formados após a calcinação destes materiais.

Quando um feixe de raios-X atinge um plano de átomos de um sólido cristalino, uma parte é difratada (refletida) e outra atravessa o plano indo atingir um plano

subseqüente. Se dois ou mais planos são considerados, as condições para difração em fase vão depender do caminho percorrido pelo feixe de raios X.

A condição para difração em fase é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

onde: θ = ângulo entre o feixe incidente e o plano em questão;

λ = comprimento de onda característico de radiação incidente;

d_{hkl} = distância interplanar para um dado conjunto de planos de reflexão identificados pelos índices de Miller (h, k, l) (característico do sólido);

n = ordem da difração.

A idéia básica da técnica é variar θ até que a Lei de Bragg seja satisfeita. Isto pode ser feito girando o cristal ou usando um grande número de cristais orientados ao acaso (método pó).

Assim, para um dado plano caracterizado por d_{hkl} existirá um número significativo de cristais nos quais este plano estará orientado em relação ao feixe segundo um ângulo θ adequado.

Deste modo, para um dado sólido cristalino, os planos (h, k, l) característicos deste sólido difratarão a radiação incidente segundo ângulos bem definidos (dependendo do comprimento de onda da radiação utilizada), determinados por um detector.

As amostras dos catalisadores de ferro foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) em um equipamento da Rigaku, modelo do difratômetro PW1800, utilizando-se de uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 40KV e corrente de 40mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ , com varredura de 5-75 graus com velocidade do goniômetro de $0,5^\circ\text{min}^{-1}$ com um passo de 0,05 graus. Através dos difratogramas, foi possível certificar a obtenção de uma solução sólida e a existência de possíveis fases segregadas nos óxidos mistos.

Os difratogramas obtidos foram comparados com as biblioteca do software (*X'pert HighScore*) para identificação e calculo do erro estatísticos dos respectivos picos.

3.2.4 Análise textural

As caracterizações estruturais e morfológicas das amostras foram obtidas a partir dos dados de área superficial, volume e tamanho de poros. Esta técnica baseia-se na propriedade que têm as moléculas de um gás de serem atraídas por uma superfície sólida de tal forma que a concentração de moléculas na interface do sólido é maior do que na fase gasosa. Este enriquecimento na superfície é chamado de adsorção. No caso do interesse ser a caracterização textural, busca-se analisar a adsorção física, que se caracteriza por envolver interações adsorvente/adsorbato relativamente fracas e ser pouco seletiva. O adsorbato normalmente empregado é o N₂. Embora qualquer gás condensável possa ser usado, as medidas são mais confiáveis para moléculas pequenas e esféricas. A idéia básica é variar a pressão parcial do N₂ gasoso em contato com a amostra e medir a quantidade de gás adsorvido.

No intuito de caracterizar a textura dos catalisadores, foram feitas análises de área específica (método BET) e distribuição de volume de poros dos catalisadores preparados. A técnica empregada foi a adsorção física de nitrogênio, utilizando um equipamento Quantachrome modelo Autosorb -1MP. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 200°C durante 12 horas, para limpeza dos poros do catalisador. Após resfriá-las e pesá-las, prosseguiu-se a obtenção das isotermas pelo método volumétrico, com a adsorção de N₂ a 77K.

3.2.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Na análise termogravimétrica o peso da amostra é medido continuamente enquanto a mesma é aquecida a uma taxa programada em uma atmosfera escolhida.

Neste trabalho, as análises foram realizadas em uma termobalança da Mettler modelo TGA/SDTA 851, com uma taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ aquecidas sob atmosfera redutora (H₂) até 800°C, no intuito de verificar a perda de massa das amostras nos tratamentos de redução. Em todas as análises utilizam-se cadinhos de platina de 70µL e uma massa da amostra de aproximadamente 20mg.

A partir das curvas termogravimétricas dos catalisadores de ferro em estudo, foram determinadas as temperaturas em que se inicia a redução.

3.2.6 Redução à temperatura programada (TPR)

Esta técnica consiste em submeter o catalisador a uma mistura redutora com um aumento linear de temperatura. O objetivo da utilização desta técnica foi determinar as espécies existentes nos óxidos mistos após o pré-tratamento de redução.

Inicialmente, as amostras, pesando cerca de 30mg, foram submetidas a um tratamento térmico a 350°C, por 60 minutos, sob fluxo de 50mL/min de argônio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a fim de certificar a remoção da umidade da amostra. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. As reduções foram efetuadas da temperatura ambiente até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de uma mistura contendo 1,53% H₂/Ar e vazão de 30mL/min. A variação da concentração de H₂ do gás efluente do reator foi acompanhada através da medida em um detector de condutividade térmica (TCD) o qual enviava o sinal para um registrador. Todas as análises foram realizadas em um teste catalítico de acordo com a **Figura III.1**.

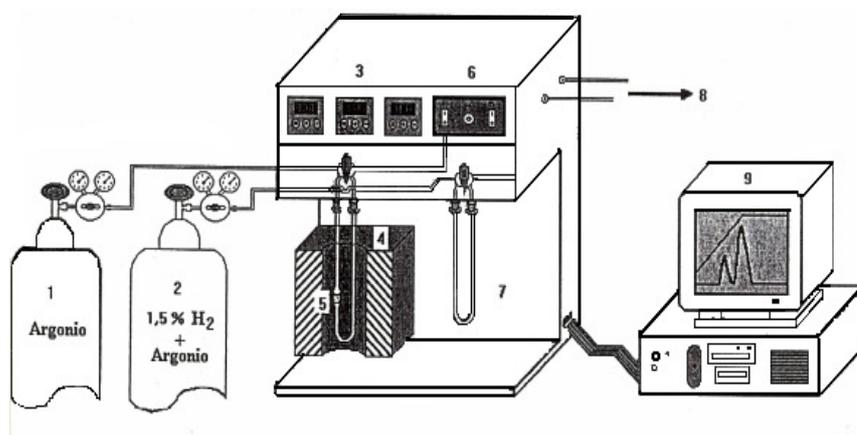


Figura III.1- Diagrama esquemático do equipamento utilizado para análises de TPR. Onde: 1,2 – cilindros de gases, 3- controladores de temperatura do forno, das linhas aquecidas e do bloco do TCD, 4- forno, 5- reator de quartzo contendo a amostra, 6- TCD, 7 – saturador com sílica, 8 – saída dos gases, 9- computador para coleta dos dados.

3.2.7 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica por varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

3.2.8 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

O primeiro passo para analisar uma amostra desconhecida é a identificação dos elementos presentes, isto é, a análise qualitativa. Através da microanálise química por energia dispersiva (EDS) podemos avaliar qualitativamente a presença dos elementos que estão presentes em quantidades pequenas no material analisado.

O detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas irão gerar um sinal que, quando processadas, identificam a energia dos raios-X e conseqüentemente seus elementos.

Os raios-X em sua interação com o sólido perdem sua energia dando origem a cargas elétricas, que são coletadas pelo detector de estado sólido. Uma das propriedades deste semicondutor é que o mesmo deve coletar tanto as cargas positivas como as negativas.

Os raios-X emitidos da espécie bombardeada com um fino feixe de elétrons podem ser usados para identificar os elementos presentes na amostra. Com a preparação correta da amostra e o uso de programas adequados, é possível analisar quantitativamente a composição da amostra com precisão de até 1%.

3.3 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

As reações de hidrogenação do CO para a produção de hidrocarbonetos (Síntese de Fischer-Tropsch) foram realizadas no aparato experimental mostrado esquematicamente na **Figura III-2**. Consta de um reator de leito de lama (modelo PARR 4843) provido de sistema de agitação por acoplamento magnético com eixo e pás perfuradas permitindo recirculação constante da fase gasosa através da fase lama, sendo o reator provido de chicanas que minimizam a formação de vórtice. Nas corridas experimentais, o reator foi inicialmente alimentado com 300g de parafina composta de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa e C_{28} a C_{32} , que atua como fase líquida (inerte) para a reação. Uma massa de 10g de catalisador a base de ferro foi adicionada à fase líquida do reator. Os gases utilizados na reação foram: monóxido de carbono e hidrogênio, alimentados ao reator em fluxo segundo batelada alimentada, utilizando para isso controladores de fluxo mássico (AALBORG modelo GFC17), A agitação foi ajustada em 800rpm.

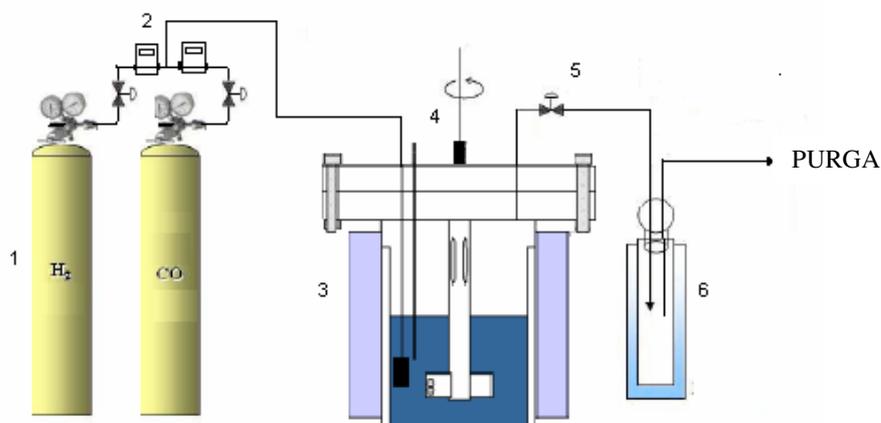


Figura III-2 – Diagrama esquemático do sistema reacional utilizados na aquisição de dados cinéticos para a reação de Fischer-Tropsch. 1-Cilindro de gases, 2- controladores de fluxo mássico, 3- Reator PARR de alta pressão, 4- Sistema de agitação magnética, 5- válvula de saída de gás, 6- Trap a 0°C .

Um planejamento experimental foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito do promotor de potássio e das condições operacionais (temperatura, pressão e razão H₂:CO no gás de síntese) na distribuição de produtos da síntese.

A ativação do catalisador foi realizada “*in situ*” segundo um tempo de reação de 6,5h. Este tempo de reação foi determinado através de uma revisão na literatura (Silva, 2004) no qual determina que em 5h de reação, em sistemas fechados, o sistema entra em regime estacionário. As concentrações dos gases efluentes foram analisadas por cromatografia em fase gasosa em um cromatografo portátil modelo Varian CP-4900 para identificar e quantificar CO₂, CH₄ e outros voláteis não condensáveis. Os produtos líquidos e voláteis condensáveis (C₅₊) foram analisados por GC-Massa ao final de cada corrida.

3.3.1 Análise dos produtos de reação

Os produtos formados na hidrogenação catalítica do monóxido de carbono compõem uma mistura complexa de compostos, cuja análise constitui-se em um grande desafio para os pesquisadores envolvidos no estudo do mecanismo, da cinética, da atividade e seletividade dos catalisadores e do desenvolvimento de novos catalisadores da síntese.

Os componentes da mistura efluente do reator foram analisados por cromatografia gasosa em dois cromatógrafos diferentes, um para análise da fase gasosa e outro para análise da fase líquida.

3.3.1.1 Análise dos produtos líquidos

A corrente de produtos efluentes do reator passava por um sistema de *trap* resfriado em banho de gelo, onde ocorria a separação dos produtos não-condensáveis (compostos leves) da fração dos produtos líquidos condensáveis. O condensado formado no sistema de *trap* era recolhido e armazenado para análise em GC-MS. Ao final de cada corrida experimental de 6,5h coletou-se uma amostra da fase líquida do reator (produtos + parafina), que era dissolvida em clorofórmio e após um período mínimo 72h de extração era analisada.

O método analítico empregado para análise dos produtos líquidos restringiu-se à cromatografia gasosa por espectrometria de massa (GC-MS), no qual se utiliza a técnica de

impacto de elétrons (EI), no qual um espectômetro de massa bombardeia moléculas na fase vapor com um feixe de elétrons de alta energia e registra o resultado do impacto destes elétrons como um espectro de íons separados na base da razão massa/carga (m/z).

O equipamento utilizado nesta análise foi um cromatógrafo de massa (GC-MS), modelo Shimadzu QP5050, com uma coluna cromatográfica DB-1 (30m x 0,25mm) e detector de condutividade térmica (TCD). As análises foram realizadas pelo laboratório de GC-MS do departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

3.3.1.2 Análise dos produtos gasosos

A fase gasosa foi obtida no final de cada corrida experimental. Sendo amostrada antes da liberação da fase gasosa através do sistema de *trap*. A fase gasosa era recolhida em um cilindro de amostragem e em seguida era feita à análise em um cromatógrafo portátil, modelo Varian CP-4900 (*Micro gas Chromatograph*).

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um planejamento estatístico onde todas as variáveis que possam influenciar a síntese dos catalisadores serão consideradas visando determinar os parâmetros que mais influenciam no processo e assim, reduzir o número de ensaios. Nesse estudo foi utilizado o planejamento fatorial quadrado (2^2) com ponto central, onde a temperatura variou entre 240°C e 270°C e a pressão entre 20 e 30atm, segundo a **Tabela III-1**.

Tabela III-1. Planejamento experimental.

Corrida	Temp. [°C]	Pressão [atm]	NÍVEIS	
1	240	20	-1	-1
2	240	30	-1	+1
3	255	25	0	0
4	270	20	+1	-1
5	270	30	+1	+1

O fato de trabalhar com estas pressões, 20 e 30atm, é devido a não ter nenhum trabalho na literatura que trabalhe acima de 15atm. Sabe-se que os catalisadores de ferro são bastante seletivos, em elevadas pressões, para a fração de hidrocarbonetos de cadeia longa (diesel e graxa).

As temperaturas empregadas neste trabalho são reportadas na literatura como sendo as temperaturas ótimas de trabalho. Sendo a temperatura de 240°C utilizado na produção de hidrocarbonetos na faixa de hidrocarbonetos pesados (diesel e graxa). Enquanto a temperaturas de 270°C são utilizadas na produção de gasolina e querosene (Jager e Espinosa,1995).

A partir dos resultados das corridas experimentais executadas com os catalisadores de ferro suportados em sílica e catalisador de ferro industrial suportado em alumina, foram realizados tratamentos estatísticos com a finalidade de observar a forma da curva de distribuição do número de carbonos dos compostos obtidos em função das condições operacionais. Para tanto, utilizou-se parâmetros estatísticos, dos quais podemos citar: o número médio de carbonos, dispersão e curtose.

As medidas de assimetria da distribuição possibilitam analisar uma distribuição de acordo com as relações entre suas medidas de moda, média e mediana, quando observadas graficamente. Uma distribuição é dita simétrica quando apresenta o mesmo valor para a moda, a média e a mediana. A assimetria é o grau de afastamento que uma distribuição apresenta do seu eixo de simetria.

O efeito da pressão e da temperatura na distribuição dos produtos pode ser melhor interpretado examinando o número médio de carbonos. Este parâmetro estatístico, N_n , é calculado dividindo o primeiro momento pelo momento zero da distribuição dos produtos (equação 3). Este parâmetro representa o aumento de comprimento de cadeia em função da fração mássica da distribuição onde este está centrado na curva de distribuição e pode ser usado como parâmetro para se calcular o grau de polimerização da reação de Fischer-Tropsch.

$$N_n = \frac{\sum n \cdot \phi_n}{\sum \phi_n} \quad (3)$$

A distribuição pode ser também calculada pela dispersão da distribuição dos produtos (ou desvio padrão) da distribuição. Este parâmetro é utilizado para medir o grau ao quais os dados numéricos tendem a se dispersar em torno de um valor médio. A dispersão pode ser calculada através da equação 4.

$$Z = \frac{(\sum \phi_n) \cdot (\sum n^2 \cdot \phi_n)}{(\sum n \cdot \phi_n)^2} \quad (4)$$

Curtose por definição é o grau de achatamento da distribuição, ou seja, o quanto uma curva de frequência será achatada em relação a uma curva normal de referência. Geralmente este parâmetro é utilizado para avaliar se distribuição esta bem centrada em torno do no número médio de carbono ou se a distribuição estiver deslocada para a direita ou para a esquerda. A medida de curtose pode ser calculada através da equação 5.

$$S_k = \frac{(\sum n \cdot \phi_n) \cdot (\sum n^3 \cdot \phi_n)}{(\sum n^2 \cdot \phi_n)^2} \quad (5)$$

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo aborda os resultados das análises para a caracterização dos catalisadores de ferro suportado em sílica bem como dos catalisadores de ferro precipitado (industrial). Também são apresentados os cromatogramas das amostras coletadas nos experimentos realizados no reator de leito de lama (*slurry*) para cada tipo de catalisador, isto é, sintético e industrial, bem como as condições empregadas nos testes catalíticos para a avaliação cinética da síntese Fischer-Tropsch.

A avaliação cinética da reação de Fischer-Tropsch realizada em reator de leito de lama constou da aplicação de catalisadores de ferro suportados em sílica com diferentes concentrações de potássio (promotor estrutural), e catalisadores à base de ferro utilizado na síntese de amônia, na sua forma pura, e dopada com potássio e cobre. Como visto anteriormente no Capítulo 2, dentre os diferentes catalisadores usados para a síntese de Fischer-Tropsch os catalisadores de ferro assumem uma posição de destaque em função de sua grande versatilidade, facilidade de preparação e principalmente pelo baixo custo.

Três catalisadores foram sintetizados com as seguintes razões molares: 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂; 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂ e 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂ com o objetivo de verificar o efeito da concentração do potássio na distribuição dos produtos na reação de Fischer-Tropsch. Neste estudo também foram utilizados catalisadores industriais à base de ferro utilizado na síntese de amônia na sua forma pura e dopada.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A composição físico-química dos catalisadores foi determinada através análises químicas, utilizando as técnicas de fluorescência de raios-X, difração de raios-X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), análises termogravimétricas (TG/DTG), análise de área e volume específico (BET), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os resultados serão apresentados e discutidos nas seções posteriores.

4.1.1. Fluorescência de raios-X

4.1.1.1 Catalisador Suportado (base de sílica)

Os catalisadores sintéticos suportados em sílica foram caracterizados através da análise de fluorescência de raios-X para determinação de sua composição molar, com finalidade de se comparar os valores calculados dos elementos presentes no catalisador com o valor real obtido através da análise. Para isso houve a necessidade de fazer a abertura da amostra, testando o melhor agente solubilizante. O procedimento do teste de solubilidade está descrito no Capítulo III seção **3.2.1.1**.

4.1.1.1.1 Resultado do ensaio de solubilidade:

- Teste com Ácido Nítrico: Não houve dissolução da amostra.
- Teste com Água Régia ($1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$): Todas as três amostras foram parcialmente dissolvidas, apresentando turvação, indicando a presença de sólidos suspensos nas mesmas.
- Testes com Água Régia Invertida ($3\text{HNO}_3:1\text{HCl}$): Todas as amostras foram dissolvidas, apresentando uma coloração clara. Indicando ser o melhor reagente a ser utilizada para abertura da amostra. Contudo, após a retirada da amostra do bloco digestor, a mesma apresentou formação de depósitos. Sendo necessário a utilização de Ácido Fluorídrico para total dissolução da amostra.

Após a solubilização das amostras de catalisadores a base de sílica os mesmos foram levados para análise, onde os resultados obtidos pela técnica de Fluorescência de Raios-X estão sumarizados na **Tabela IV.1**. Pode-se observar que a síntese e o método de impregnação dos promotores foram satisfatórios.

Tabela IV.1 – Resultados obtidos pela técnica de fluorescência de Raios-X para os três tipos de catalisadores suportados em sílica.

Catalisador 1 - 100Fe / 5Cu / 6K / 139SiO₂				
Elemento	Massa Obtida (massa%)	Massa Molar (g/mol)	Composição molar	Composição Percentual
K	2,413	39,1	6,17	6,43
Fe	53,541	55,8	95,95	100,00
Cu	2,206	63,55	3,47	3,62
SiO ₂	41,84	28,1	148,90	155,18
Catalisador 1 - 100Fe / 5Cu / 12K / 139SiO₂				
Elemento	Massa Obtida (massa%)	Massa Molar (g/mol)	Composição molar	Composição Percentual
K	4,637	39,1	11,86	12,96
Fe	51,08	55,8	91,54	100,00
Cu	2,223	63,55	3,50	3,82
SiO ₂	42,06	28,1	149,68	163,51
Catalisador 3 - 100Fe / 5Cu / 18K / 139SiO₂				
Elemento	Massa Obtida (massa%)	Massa Molar (g/mol)	Composição molar	Composição Percentual
K	5,294	39,1	13,54	18,08
Fe	41,786	55,8	74,88	100,00
Cu	2,044	63,55	3,22	4,30
SiO ₂	50,473	28,1	179,62	239,86

4.1.1.2 Catalisador Industrial (Suporte Alumina)

A **Tabela IV.2** mostra a composição dos catalisadores industriais para a síntese de amônia na forma “pura” e dopada com potássio e cobre, no seu estado não reduzido obtido através da análise de Fluorescência de raios-X. Além da magnetita, estes catalisadores contêm normalmente, como mostra a **Tabela IV.2**, potássio em sua composição, que atua como promotor estrutural, aumentando a atividade intrínseca, e óxido de alumínio, que atua como promotor textural, aumentando a estabilidade do catalisador.

O procedimento aplicado para determinar o melhor agente solubilizante foi o mesmo empregado para o catalisador de ferro suportado em sílica.

TABELA IV.2 – Composição típica para o catalisador de síntese de amônia puro e dopado no seu estado não reduzido.

Catalisador Industrial	
Composição	% mássico
Fe ₃ O ₄	79,961
K ₂ O	1,024
Al ₂ O ₃	15,695
CuO	2,369
Na ₂ O	0,024
SiO ₂	0,639
Catalisador Industrial dopado	
Composição	% mássico
Fe ₃ O ₄	70,025
K ₂ O	8,656
Al ₂ O ₃	9,937
CuO	3,163
Na ₂ O	0,000
SiO ₂	1,350

Pela sua composição e pelo método de preparação empregado pode-se concluir em função do que já foi dito no Capítulo II, que os catalisadores de ferro suportados em sílica e de síntese de amônia devem ser igualmente adequados para a reação de síntese de Fischer-Tropsch. Visto que eles possuem uma importante flexibilidade operacional, podendo variar: composição, temperatura, pressão e razão de CO/H₂, é possível influir sobre a seletividade da reação. Além de maior disponibilidade e baixo custo tornam o ferro o metal mais empregado em catalisadores comerciais para a síntese de Fischer-Tropsch.

4.1.2 Difração de raios-X

As amostras dos catalisadores foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas estão mostrados nas **Figuras IV.1 e IV.2**, onde os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5-75° com uma velocidade de goniômetro de 0,5°/min para identificação dos materiais (tipo de estrutura cristalina) e também, verificação da presença de fases contaminantes por comparação com os dados na literatura (Jin e Datye,2000; Wu *et al.*,2004).

Os resultados das análises para os catalisadores de ferro suportados são mostrados na **Figura IV.1**. Pode-se observar que para os três catalisadores aparecem picos na faixa de $33^\circ, 36^\circ, 50^\circ$ e 54° na faixa de 2θ , característico da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Observa-se que à medida que se aumenta o teor de potássio nos catalisadores a intensidade dos picos tornam-se maiores, como evidenciado na literatura (Jin e Datye,2000). Tal fato se deve a formação de estruturas cristalinas que são formadas pelas presenças dos promotores estruturais presentes nos mesmos.

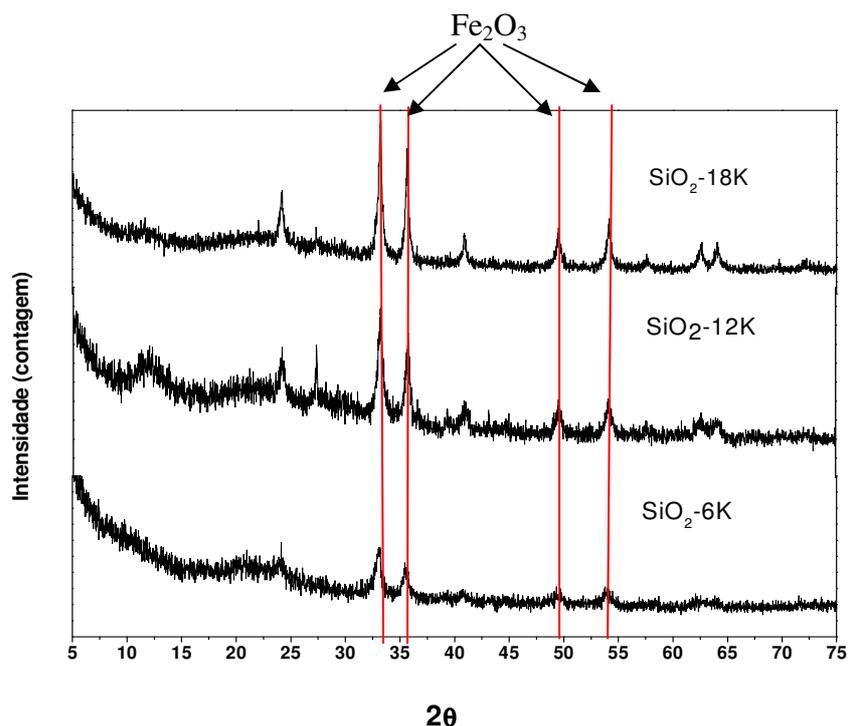


Figura IV-1 DRX para os catalisadores suportados em sílica: $100\text{Fe}/5\text{Cu}/6\text{K}/139\text{SiO}_2$, $100\text{Fe}/5\text{Cu}/12\text{K}/139\text{SiO}_2$ e $100\text{Fe}/5\text{Cu}/18\text{K}/139\text{SiO}_2$.

Os resultados dos difratogramas para o catalisador de ferro industrial estão mostrados na Figura IV.2. Pode-se por comparação com os dados na literatura (Wu *et al.*,2004) evidenciar a presença de magnetita (Fe_3O_4) característico nos pontos de 45° e 65° na faixa de 2θ . Para o catalisador de ferro industrial dopado com 20K e 5Cu, pode-se observar a presença de mais picos quando comparado com o catalisador a base de ferro. Tal fato deve-se a formação de materiais cristalinos na estrutura após a calcinação.

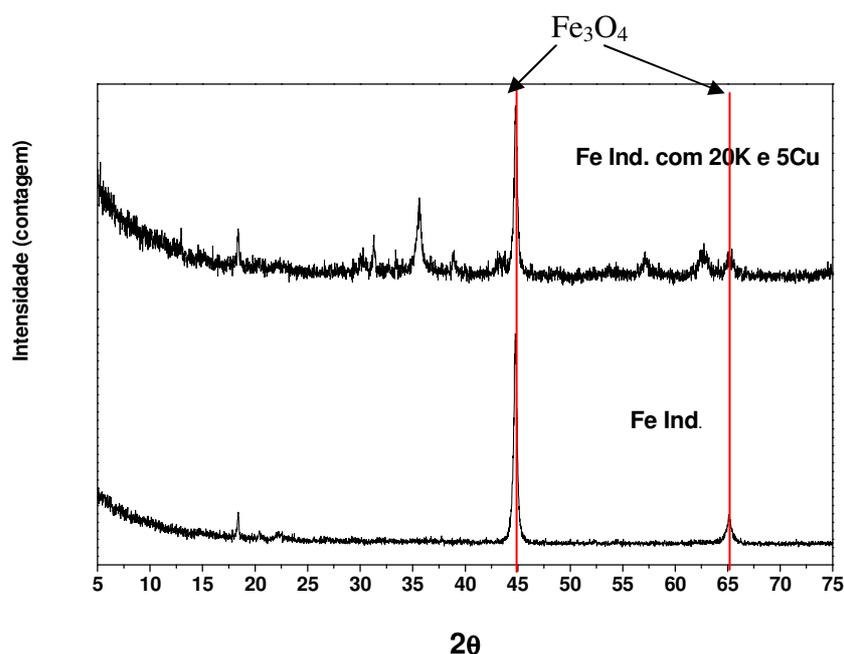


Figura IV-2: RX para os catalisadores: Industrial e Industrial Promovido com 20K e 5Cu.

Para todos os difratogramas dos catalisadores em questão, foram realizadas análises de refinamento para uma identificação mais precisa dos materiais (tipo de estrutura cristalina) e o cálculo do erro estatístico (Rwp), onde neste, são calculados o comportamento ideal, utilizando parâmetros de célula das estruturas identificadas através do software *X'pert HighScore* e realizado um cálculo de desvio padrão em relação ao comportamento real. Os resultados do erro estatístico de todos os catalisadores em questão variaram de 15-17%. Sendo que, os valores de Rwp para bons resultados é de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de Rwp sendo este deve estar compreendido no máximo de 20% (Fancio, 1999).

4.1.3 Área superficial dos catalisadores

A área superficial é um parâmetro significativo para caracterização de catalisadores. Por um lado, sendo a catálise um fenômeno de superfície, a área superficial está diretamente relacionada com a atividade catalítica. Por outro lado, a área superficial é um reflexo da estrutura porosa do catalisador: de dois catalisadores com a mesma

porosidade, aquele com um tamanho médio de poros menor apresenta a maior área superficial.

A área superficial de um catalisador é normalmente determinada por medida de fisorção de nitrogênio, usando a isoterma de B.E.T. Para obtenção das características estruturais e morfológicas das amostras de catalisadores, foram determinados os dados de área superficial, volume de poros e tamanho de poros. A área total (BET) da magnetita promovida com óxido alcalino decresce, sendo que o decréscimo é mais acentuado quanto mais básico for o promotor alcalino.

A partir dos resultados obtidos para os diversos tipos de catalisadores foi observada perda de área catalítica, esta parece ser decorrente da formação de cristais maiores na magnetita promovida com potássio e não devido ao bloqueio de poros pelas moléculas alcalinas (Dry e Oosthuizen, 1968). Estes resultados podem ser observados na **Tabela IV-3** onde através da análise de BET pode-se perceber a diminuição da área superficial com aumento do teor de potássio.

Os resultados de medida de área superficial para os catalisadores suportados em sílica estão de acordo com os dados obtidos na literatura (Bukur e Sivaraj, 2002). Os catalisadores de ferro industriais apresentam uma área superficial menor comparado com os catalisadores suportados em sílica, pois os mesmo são constituídos basicamente de magnetita suportado em alumina. A alumina por si só possui baixa porosidade comparado com a sílica diminuindo consideravelmente a área superficial. À medida que se adicionam promotores alcalinos (K e Cu) observa-se novamente uma diminuição da área superficial, fato este, idêntico ao que ocorre para os catalisadores suportado em sílica.

Tabela IV-3 - Características estruturais e morfológicas das amostras de catalisadores à base de sílica e industrial

MATERIAL	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUME DE PORO (cc/g)	TAMANHO DE PORO (Å)
Sílica (Suporte)	286,2	0,9284	26,20
100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	143,6	0,4735	26,20
100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	137,9	0,4715	26,20
100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	99,41	0,3843	26,36
Ferro Industrial	9,32	0,4523	57,82
Ferro Ind. com 20K e 5Cu	2,10	0,5086	65,43

4.1.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Os resultados das análises térmicas (TG-DTG) para os catalisadores de ferro suportado e catalisador industrial estão apresentados nas **Figuras IV.3, IV.4, IV.5 e IV.6**. A perda de peso, observada na **Figura IV.3**, abaixo de 300°C é devido a dessorção da água, evaporação de solventes, oxidação de resíduos de compostos orgânicos e decomposição de nitratos incorporados ao catalisador que não foram totalmente removido no período de calcinação. A perda de peso entre 300-460°C corresponde à temperatura de redução do ferro III para ferro II ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) de acordo como reportado na literatura (Zhang *et al.*, 2006) e estes dados de TG corroboram com os dados obtidos na análise de TPR. A terceira perda de peso corresponde à redução de ferro II para ferro metálico ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe^0$), que corresponde à faixa de temperatura entre 550-700°C.

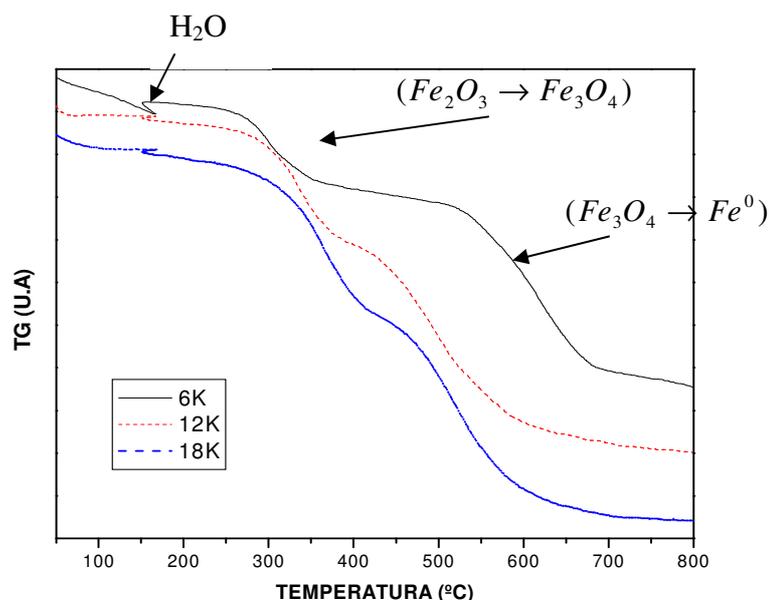


Figura IV-3 Análise termogravimétrica para os catalisadores de ferro suportado em sílica.

A partir dos resultados obtidos na análise termogravimétrica, podemos obter a velocidade e intensidade com que essas perdas de massa são sentidas na amostra dos catalisadores de ferro suportado em sílica, como observado na **Figura IV.4**. Podemos perceber que à medida que o teor de potássio aumenta a temperatura de redução da amostra também é elevada para patamares de temperaturas superiores. Fato esse que corroboram para os dados obtidos na TG e na TPR.

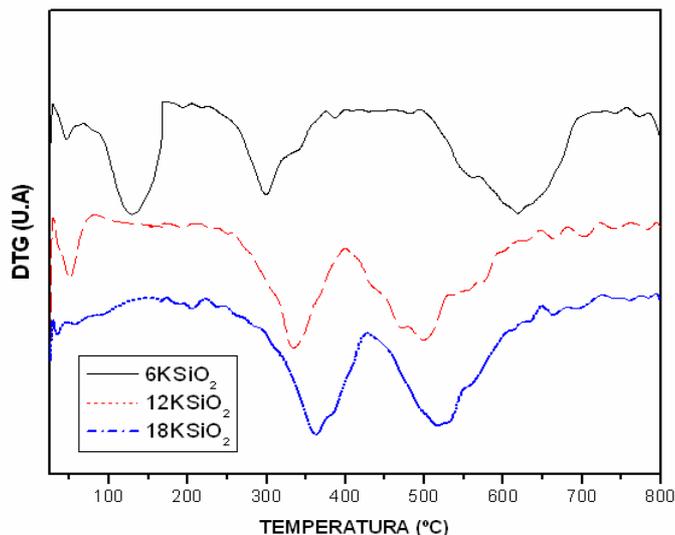


Figura IV-4 DTG para os catalisadores de ferro suportado em sílica.

Os resultados das análises termogravimétrica (TG/DTG) para os catalisadores industriais estão reportados nas **Figuras IV.5 e IV.6**, onde podemos observar uma pequena perda de massa devido evaporação de água e uma perda de massa mais acentuada referente a redução de magnetita (Fe_3O_4) para ferro metálico, como evidenciado na análise de DRX e TPR. Os resultados da análise termogravimétrica para o catalisador de ferro industrial dopado com potássio e cobre mostram um aumento na temperatura de redução de ferro II para ferro metálico. Este fato se deve a interações entre o ferro e seus promotores estruturais bem como interações entre o suporte e o metal.

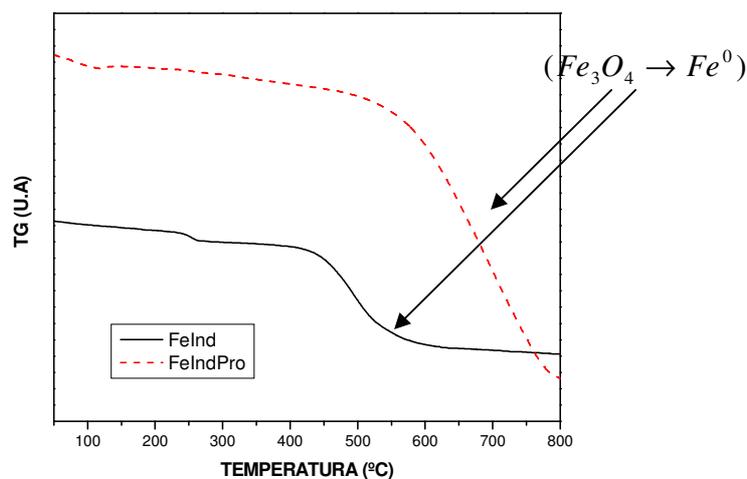


Figura IV-5 Análise termogravimétrica para os catalisadores de ferro industrial e ferro industrial dopado com potássio e cobre.

Resultados semelhantes de DTG são obtidos através da análise termogravimétrica, para o catalisador industrial e o dopado. Observamos a intensidade com a perda de massa é observada na **Figura IV.6**, onde para o catalisador industrial dopado com potássio e cobre um pico mais intenso de perda de massa, devido redução do ferro II para ferro metálico. Também é observado um aumento na temperatura de redução para o catalisador de ferro industrial dopado, como anteriormente mencionado, devido a interações entre o ferro e seus promotores estruturais bem como interações entre o suporte e o metal. Fato este que corroboram para os dados obtidos na TG e na TPR para este tipo de catalisador.

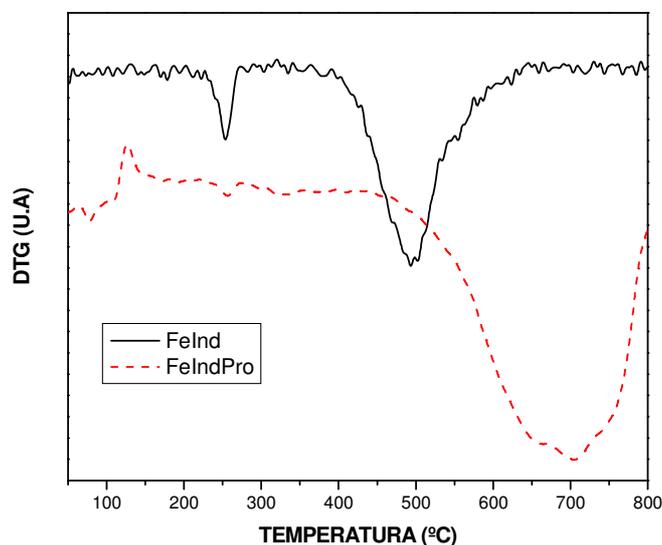


Figura IV-6 DTG para os catalisadores de ferro industrial e ferro industrial promovido com 20K e 5Cu.

4.1.5 Redução à temperatura programada (TPR)

Resultados das medidas de TPR em 1,53% H_2 /Ar para os catalisadores suportados e os catalisadores industriais são mostrados nas **Figuras IV.7 e IV.8**. Todos os três perfis, na **Figura IV.7**, mostram dois picos de redução distintos onde são característicos do processo de redução em duas etapas do Fe_2O_3 para ferro metálico. Estes resultados já estão bem consolidados na literatura, onde o primeiro pico corresponde à redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 (magnetita), sendo o segundo pico corresponde a subsequente redução de Fe_3O_4 para ferro metálico (Bukur, Lang e Ding,1999; Mansker,Bukur e Datye,1999; Bukur e Sivaraj, 2002).

A adição de promotores químicos, tais como o K_2O e Cu facilitam a redução do catalisador, sua adsorção e dissociação de H_2 e CO na superfície do catalisador (Yang, *et al.*,2005). Os resultados obtidos para os três catalisadores suportados em sílica, o potássio apresenta um efeito pronunciado nas análises do TPR, devido às interações entre o promotor e o suporte, e entre o suporte e metal. Onde o primeiro estágio de redução corresponde na faixa de temperatura de 300- 450°C, como observado na literatura (Bukur e Sivaraj,2002), onde somente o catalisador de sílica com 12K houve uma pequena diminuição na temperatura de redução na faixa de 280-450°C, provavelmente devido a uma interação menos pronunciada entre o suporte e o ferro (Lin *et al.*,2003). O segundo estágio de redução, na faixa de temperatura de 650-750°C, foi observado em todos os catalisadores suportados. Sendo que as temperaturas de redução completa de todos os catalisadores em estudos foram abaixo de 800°C de acordo as literaturas reportadas.

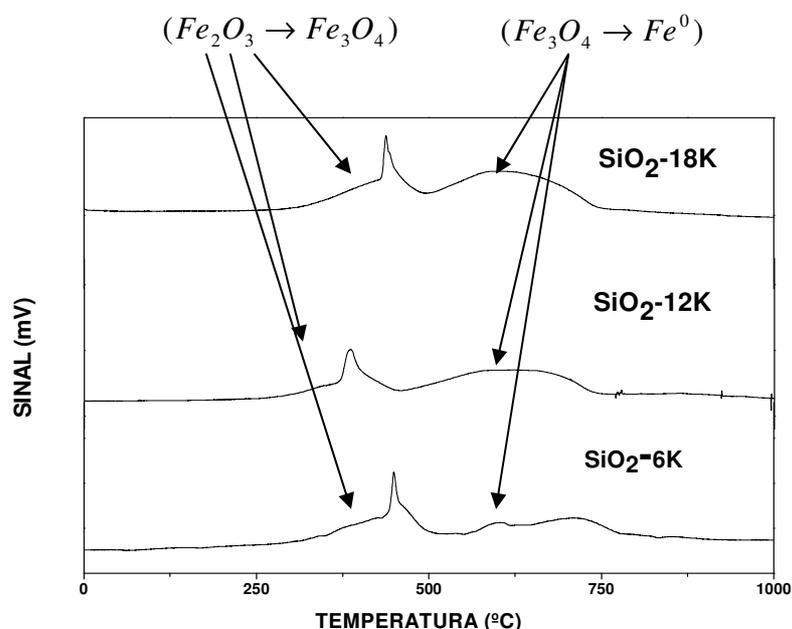


Figura IV-7 Perfil do TPR para os catalisadores de ferro suportados em sílica com diferentes teores de potássio.

O resultado da análise do TPR para o catalisador de ferro industrial, mostrado na **Figura IV.8**, foi semelhante aos resultados do segundo estágio de redução para os catalisadores suportados em sílica. Sendo que a faixa de temperatura corresponde a estágio de redução do catalisador em questão corresponde a 450-690°C ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe^0$), faixa menor do que para os catalisadores de ferro suportado em sílica. Estes catalisadores

industriais consistem de ferro fundido (magnetita) suportados em alumina o que lhes fornecem resultados diferenciados. Devido à quantidade de suporte ser menor nesses catalisadores (9-15% em peso de Al_2O_3) as interações metal-suporte é menor o que lhe confere uma menor temperatura de redução (Zhuang *et al.*, 2006).

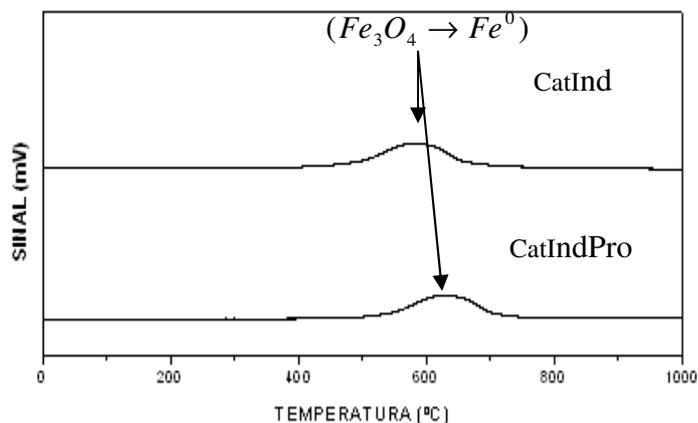


Figura IV-8 Perfil do TPR para o catalisador de ferro Industrial promovido e não-promovido.

Resultados dos estudos de TPR sugerem que pequenas quantidades de óxido de ferro são reduzidas para a fase α -Fe durante o primeiro estágio de redução (temperaturas entre 280-450°C), onde foi observado que a maior parte de Fe_3O_4 são reduzidos durante o segundo estágio de redução. Estas observações corroboram com os resultados da TG e DTG, onde podemos observar a perda de massa das respectivas mudanças de fase com o aumento da temperatura.

4.1.6 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A morfologia das amostras dos catalisadores de ferro suportado em sílica e o industrial foram investigados através da análise de microscopia eletrônica por varredura. Observamos através das micrografias do suporte (**Figura IV.9**) que a sílica apresenta-se como material amorfo, sem estrutura definida. Após impregnações com ferro, potássio e cobre (**Figuras IV.10, IV.11, IV.12**) apresentou estruturas globulares com formato de aglomerados e à medida que aumentamos o teor de potássio nos catalisadores percebeu-se que não houve um aumento significativo no tamanho dos glóbulos das partículas de catalisadores o que ressalva os resultados obtidos através da análise de BET. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos na literatura (van der Laan, 1999).

A sílica incorporada durante a preparação do catalisador é responsável pelo aumento da resistência física ao catalisador (Yang *et al.*; 2005).

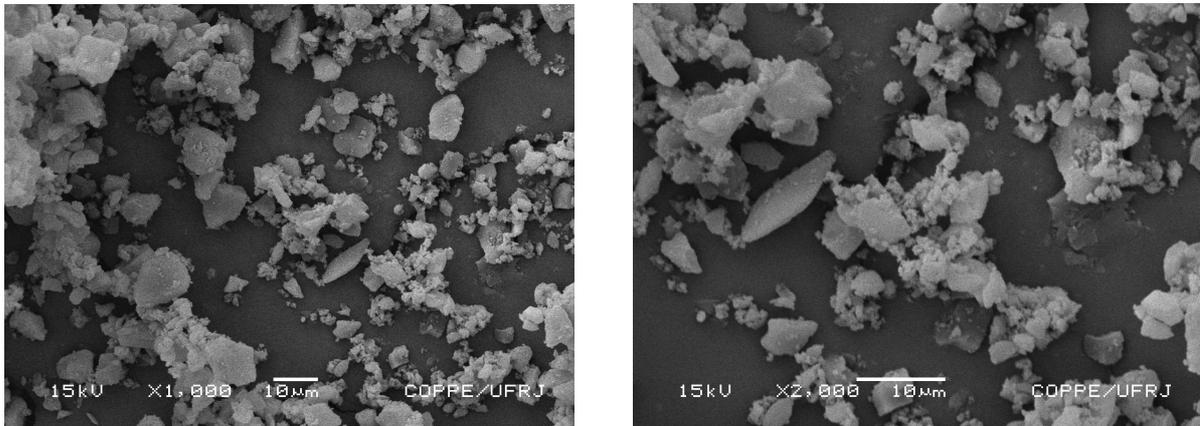


Figura IV-9 Análise de MEV para a Sílica (suporte).

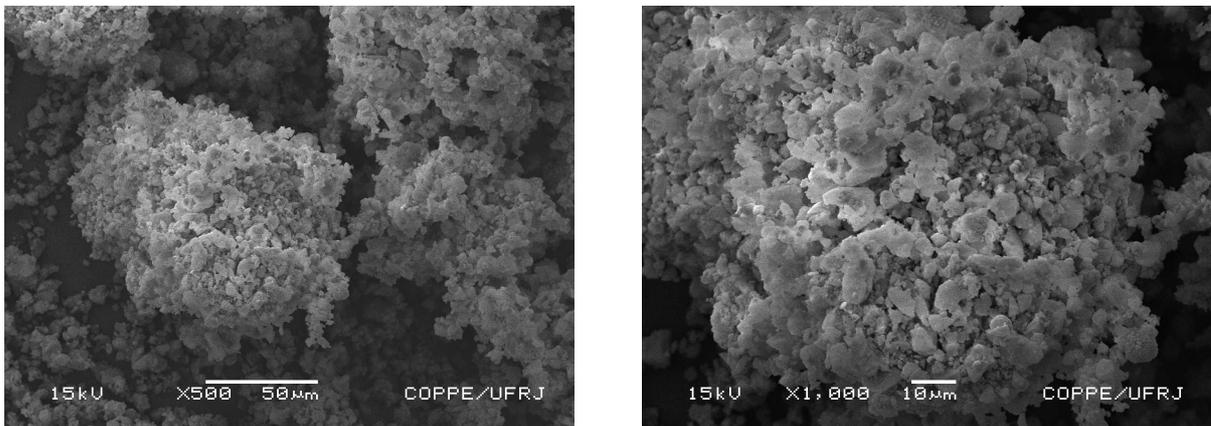


Figura IV-10 Análise de MEV para o catalisador 1: 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂.

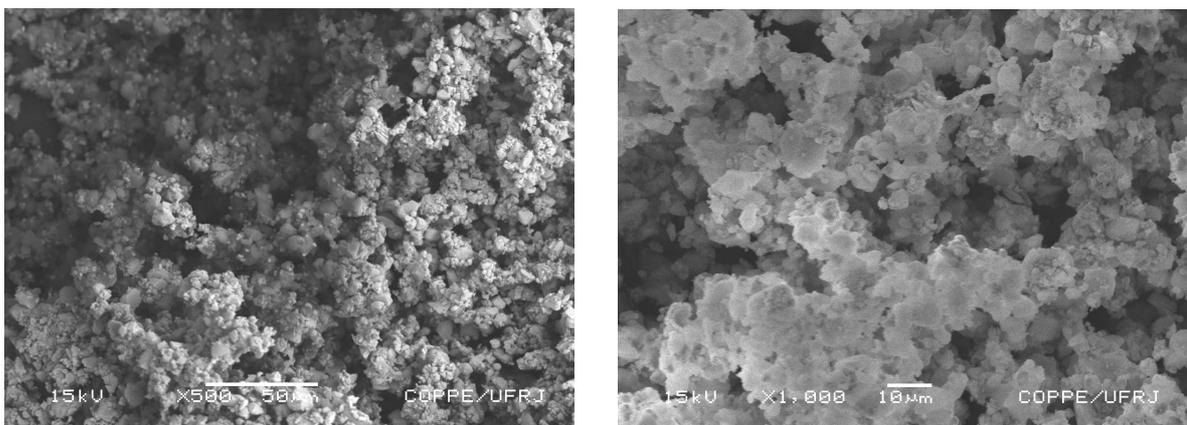


Figura IV-11 Análise de MEV para o catalisador 2: 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂.

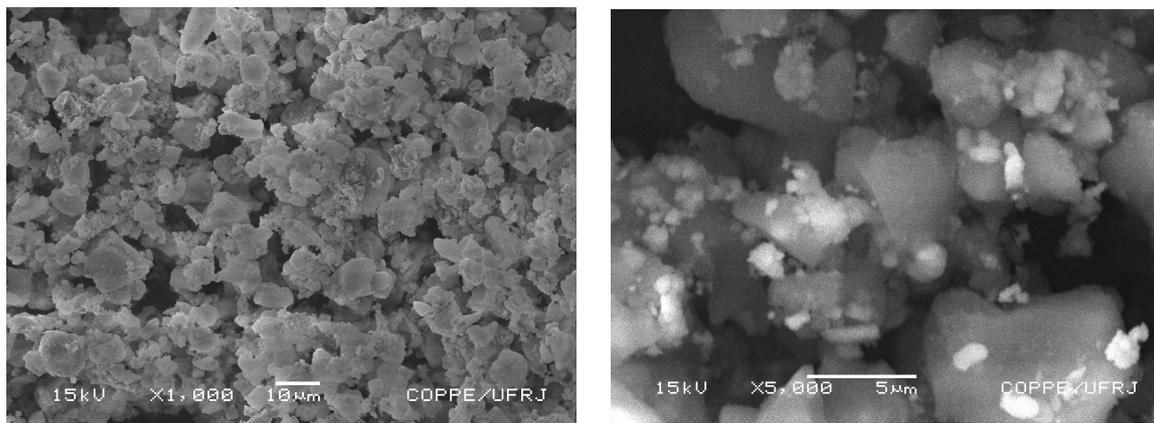


Figura IV-12 Análise de MEV para o catalisador 3: 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂.

Os resultados de microscopia eletrônica por varredura para os catalisadores de ferro industrial e ferro industrial promovido com potássio e cobre, estão apresentados nas **Figuras IV.13 e IV.14**. Estes catalisadores foram, originalmente, fornecidos com tamanhos irregulares, entre 2 a 4cm, os quais foram triturados manualmente reduzindo-os até uma granulometria de 75-150µm que juntamente com a elevada rotação do agitador (em torno de 800 rpm) garante a ausência de limitações por transferência de massa, de acordo com Smith (1981), Van der Laan e Beenackers (1999) e Schulz e Claeys (1999).

Observamos através das micrografias, que este catalisador apresenta uma morfologia irregular (**Figuras IV.13**) onde a medida em adicionamos potássio e cobre em sua estrutura e após um período de 5h de calcinação em forno mufla o mesmo apresentou a formação de estruturas de bastonetes na sua superfície, como mostrado na **Figura IV.14**, A formação destas estruturas é devido provavelmente a formação de cristais na sua estrutura (vitrificação dos compostos adicionados: K, Cu). Estes dados corroboram com os dados de difração de raios-X (DRX) onde observamos a presença de picos correspondentes à presença de cristais de cobre e potássio na difratograma para o catalisador industrial dopado.

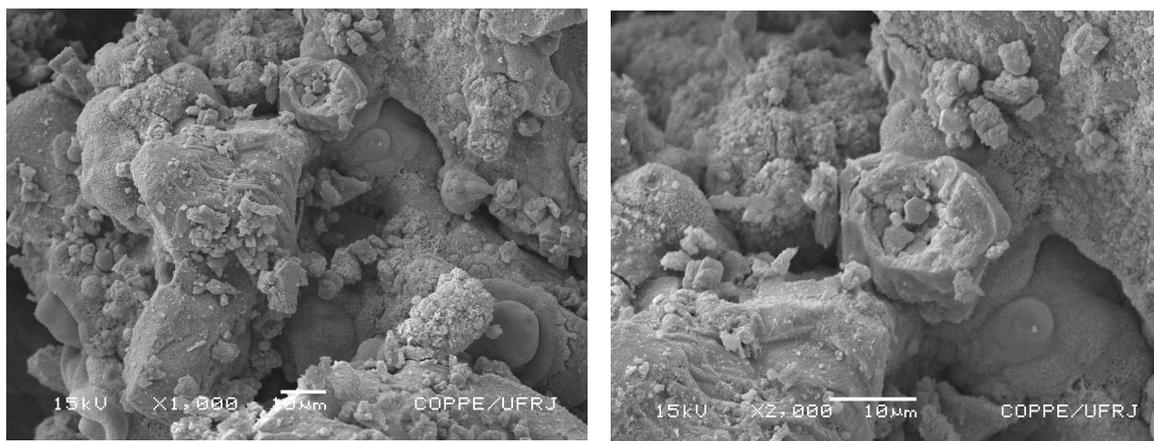


Figura IV-13 Análise de MEV para o catalisador de ferro Industrial.

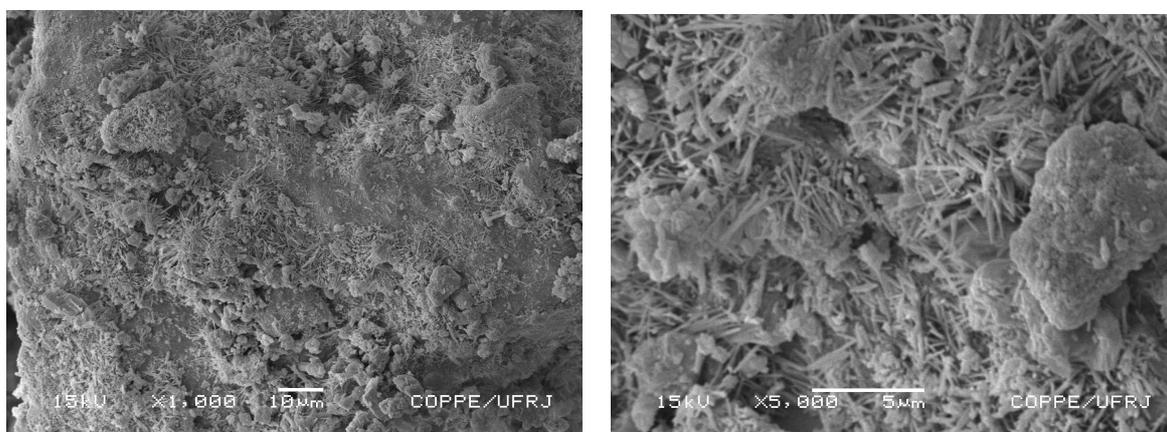


Figura IV-14 Análise de MEV para o catalisador de ferro Industrial promovido com potássio e cobre.

4.1.7 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Nas **Figuras IV.15 a IV.21** temos os resultados da microanálise química por energia dispersiva (EDS) para o catalisador suportado em sílica com diferentes níveis de potássio (6K,12K,18K em base molar) mantendo constante os outros elementos. Através destas análises pode-se concluir que o espalhamento dos elementos constituintes do catalisador (Fe, Cu, K e SiO₂) estão distribuídos de forma bem uniforme. Isto possibilita ao catalisador uma maior atividade evitando zonas de baixa atividade catalítica.

Pode-se concluir que, através da **Figura IV.15**, aumentando o teor de potássio, observam-se um maior espalhamento na superfície do catalisador, comprovando a eficiência da técnica de preparação do mesmo.

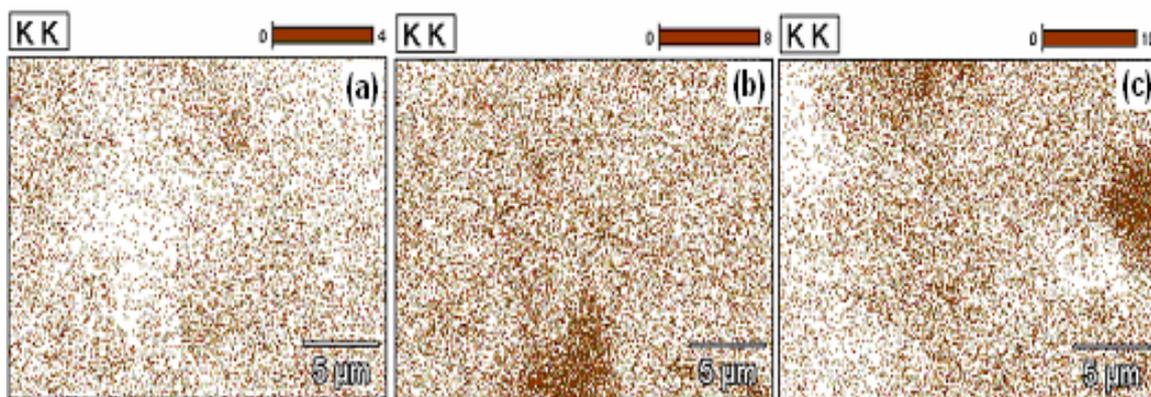


Figura IV-15 Análise EDS para o K no catalisador três catalisadores de ferro suportado em sílica. (a) 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂, (b) 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂, (c) 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂.

Para os demais constituintes (Fe, Cu e SiO₂) observa-se um grau de espalhamento uniforme na superfície do catalisador. O objetivo desta análise é verificar o grau de dispersão do potássio, variando sua concentração, com finalidade de obter um aumento significativo no número de carbonos no produto final (produção de diesel e graxa). Todos os demais constituintes permaneceram em proporções fixas ao estabelecido no planejamento experimental.

Os resultados da espectroscopia por energia dispersiva, mostraram-se satisfatórios, uma vez que os catalisadores apresentaram um bom nível de espalhamento de todos os elementos constituintes do catalisador.

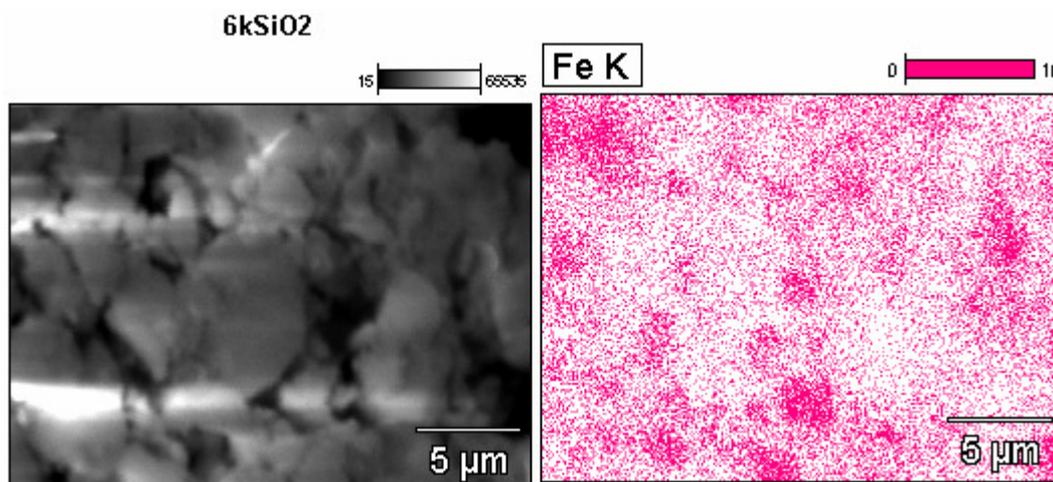


Figura IV-16 Análise EDS para o Fe no catalisador 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂.

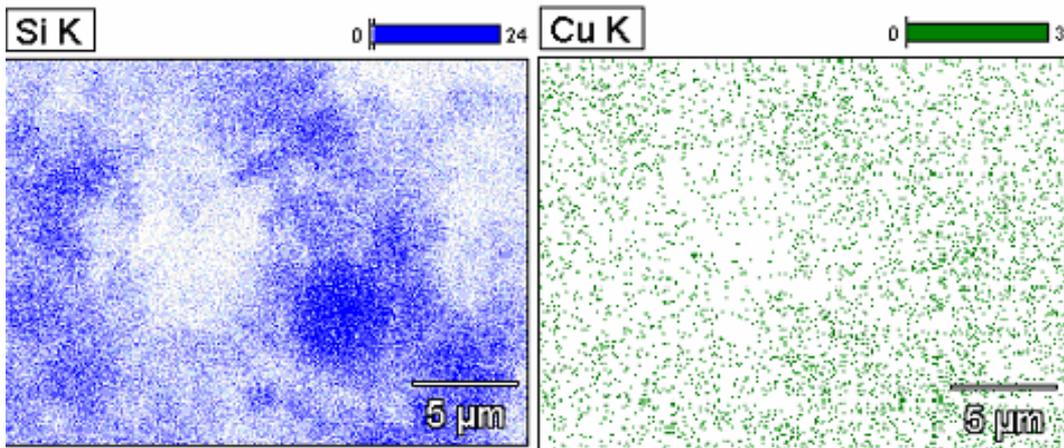


Figura IV-17 Análise EDS para Si e Cu no catalisador 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂.

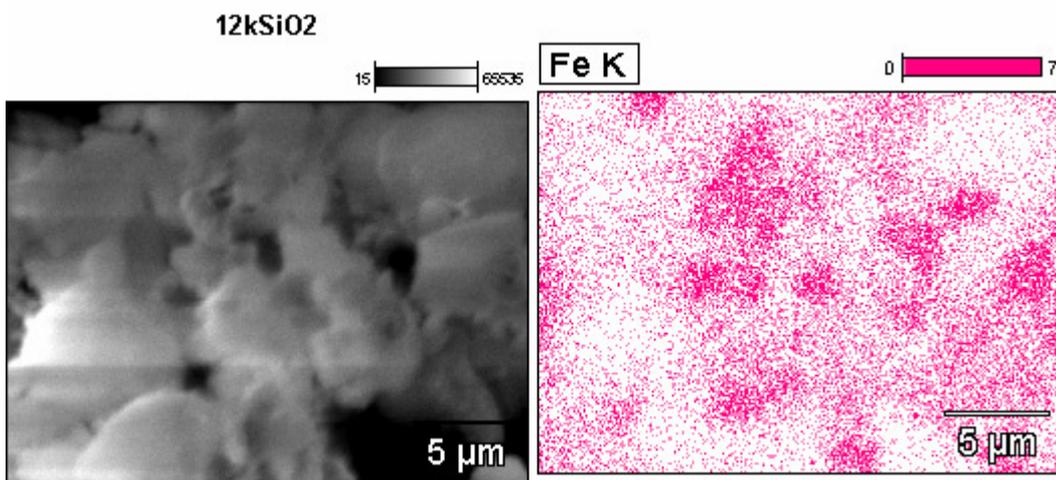


Figura IV-18 Análise EDS para o Fe no catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂

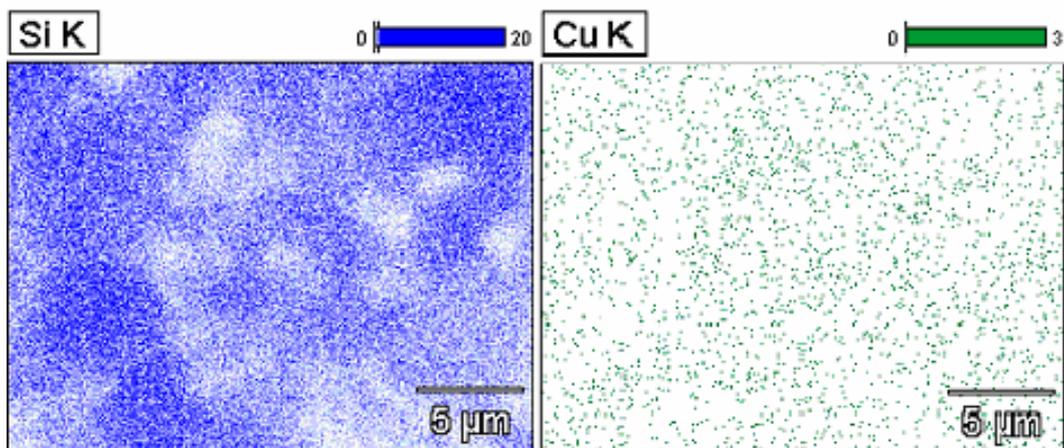


Figura IV-19 Análise EDS para Si e Cu no catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂.

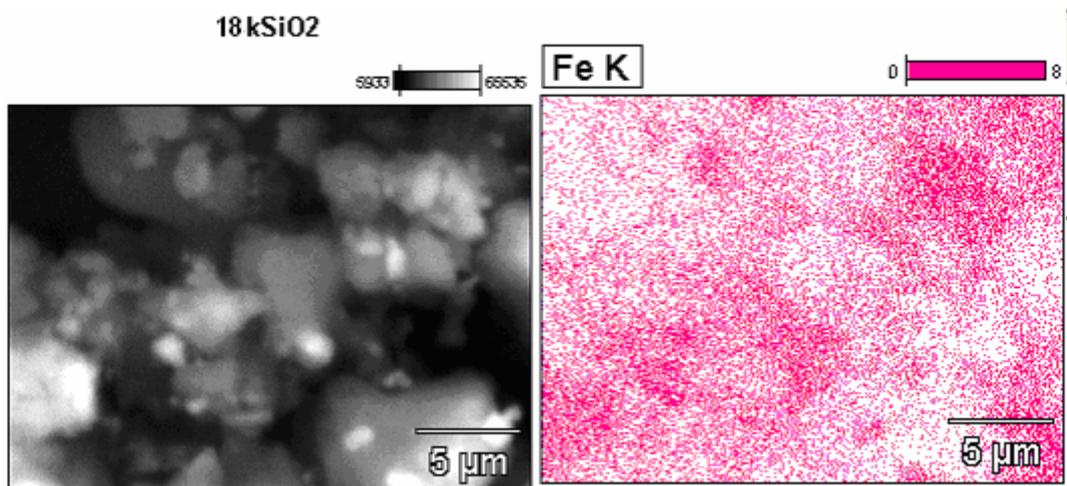


Figura IV-20 Análise EDS para o Fe no catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂

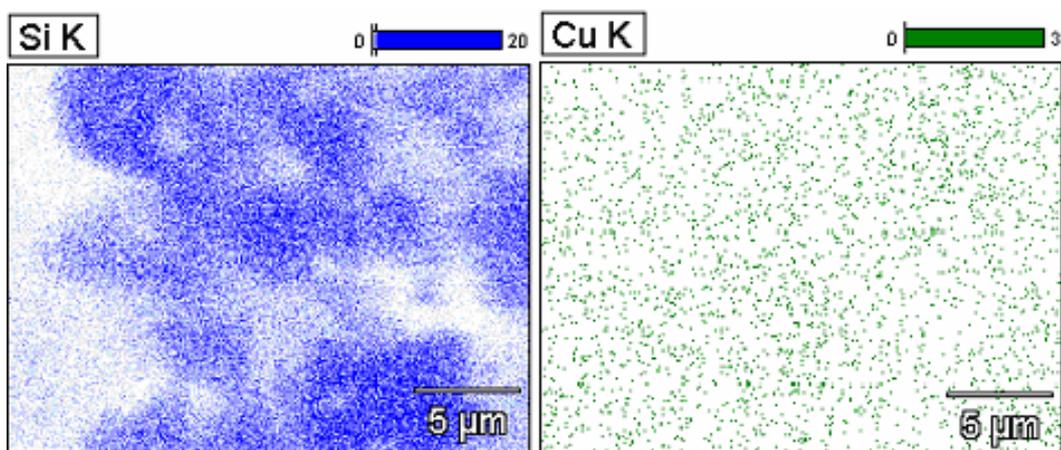


Figura IV-21 Análise EDS para Si e Cu no catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂.

Para o catalisador de ferro industrial e ferro industrial promovido com 5Cu e 20K (Figuras IV.22, IV.23, IV.24 e IV.25) observamos, através dos resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que os elementos presentes nestes catalisadores apresentaram um espalhamento um pouco irregular. Isto pode ser percebido principalmente nas Figuras IV.23 e IV.25 onde a espécie Al encontra-se em maior quantidade no catalisador de ferro dopado. Este resultado pode ser devido a regiões no catalisador onde a alumina se encontra mais concentrada em relação a outros pontos uma vez que não foi feita dopagem com a alumina durante o processo de síntese do mesmo.

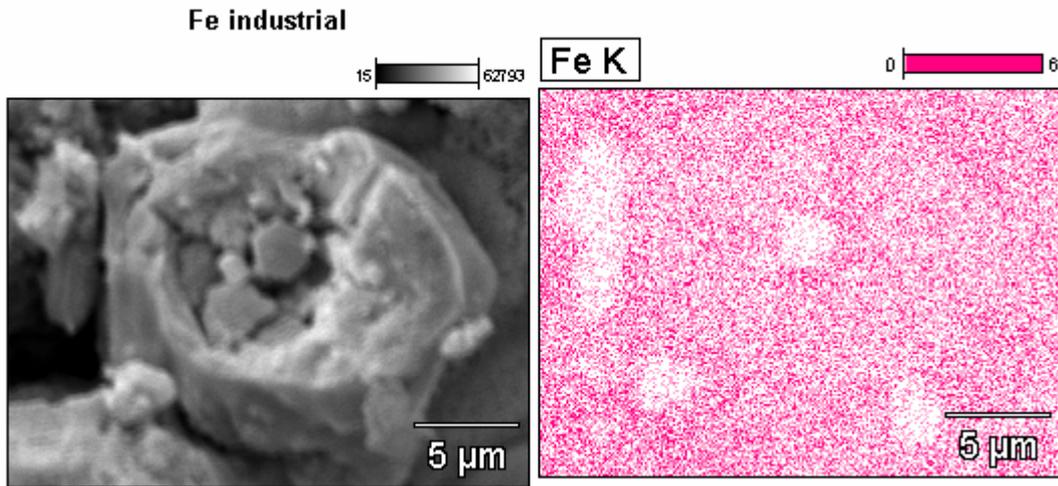


Figura IV-22 Análise EDS para o Fe no catalisador Industrial.

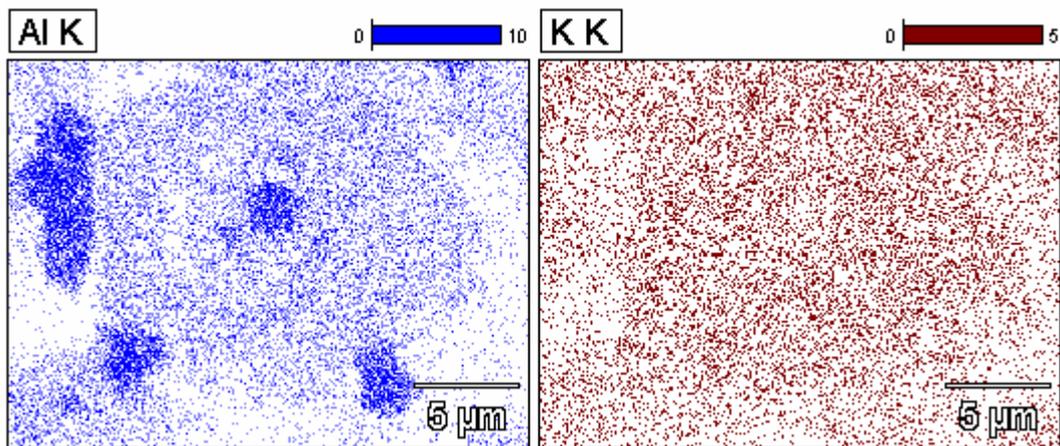


Figura IV-23 Análise EDS para o Al e K no catalisador Industrial.

Ferro Industrial dopado com 20K

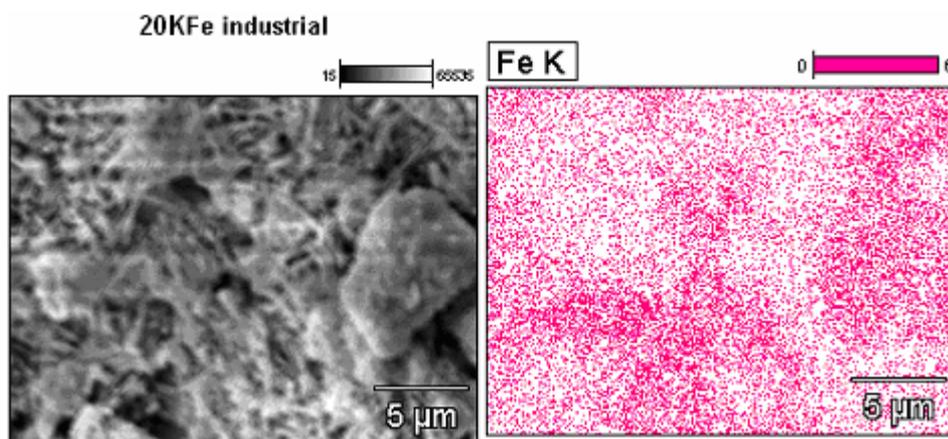


Figura IV-24 Análise EDS para o Fe no catalisador Industrial Promovido.

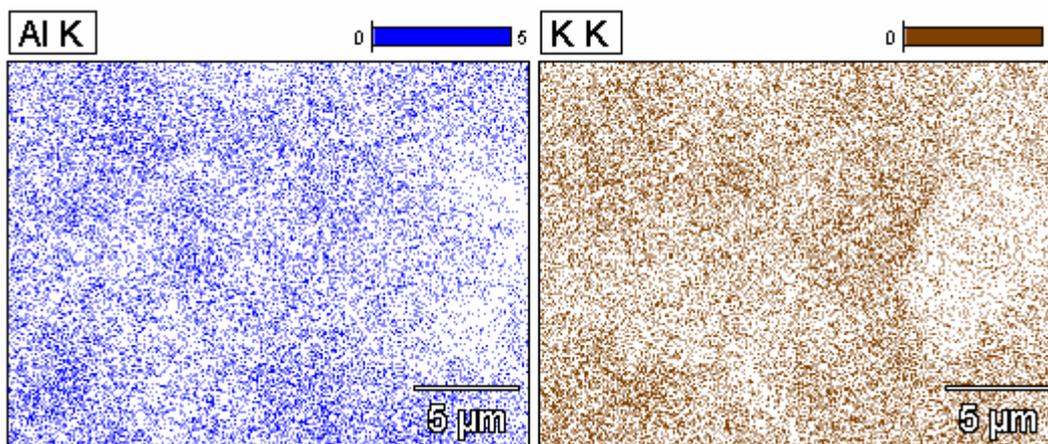


Figura IV-25 Análise EDS para o Al e K no catalisador Industrial Promovido.

4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA REAÇÃO SFT

Foi seguido o planejamento experimental, fatorial tipo quadrado (2^2) com ponto central, como descrito no Capítulo III, todas as variáveis que podem influenciar nos resultados da síntese de Fischer-Tropsch foram consideradas visando determinar os parâmetros que mais influenciam no processo e assim fazer um estudo estatístico dos resultados obtidos baseados em metodologias de superfícies de respostas.

Os resultados dos cromatogramas estão apresentados nas **Figuras IV-26, IV-30 e IV-34** na forma de gráfico para os catalisadores de ferro suportados em sílica e nas **Figuras IV-38 e IV-42** para os catalisadores de ferro industrial não promovido e promovido com potássio, respectivamente. Foram plotados gráficos para cada catalisador e em suas respectivas condições experimentais para evidenciar o comportamento do efeito do promotor (potássio) em cada catalisador.

Após cada corrida experimental de 6,5h foram coletadas amostras dos produtos reacionais (parafina + produtos). O produto coletado era dissolvido em clorofórmio e realizado a análise em CG-MS.

Foram realizados testes em branco no leito inerte (parafina +catalisador) nas condições de reação, passando gás inerte (N_2) para atingir a pressão de operação durante 6,5h de reação, em seguida foi feito a análise em GC-MS, para determinar se a composição da parafina poderia interferir nos resultados das análises dos produtos de reação.

Observou-se que a composição da parafina manteve-se constante, e após cada corrida foi realizado um balanço de massa, descontando a massa da análise em branco da parafina, para se obter somente a massa do produto de reação.

Os resultados estão apresentados nos gráficos a seguir, no qual todos apresentaram comportamento de uma distribuição normal para fração de hidrocarbonetos semelhantes ao comportamento de uma Gaussiana. Os produtos líquidos obtidos em todos os experimentos consistiram basicamente de n-parafinas. Apesar de ser reportado na literatura (Bukur *et al.*,1995) que os catalisadores de ferro serem também seletivos para α -olefinas, a quantidade de α -olefinas observadas nos produtos de reação foi desprezível, sendo que o modo de operação do reator (sistema fechado com recirculação) permitia que toda olefina fosse readsorvida pelo catalisador e convertida em n-parafina, através do mecanismo de readsorção de olefinas, devido a elevada concentração de hidrogênio no reator, conforme descrito na literatura (Schulz e Claeys,1999).

• Catalisador 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂

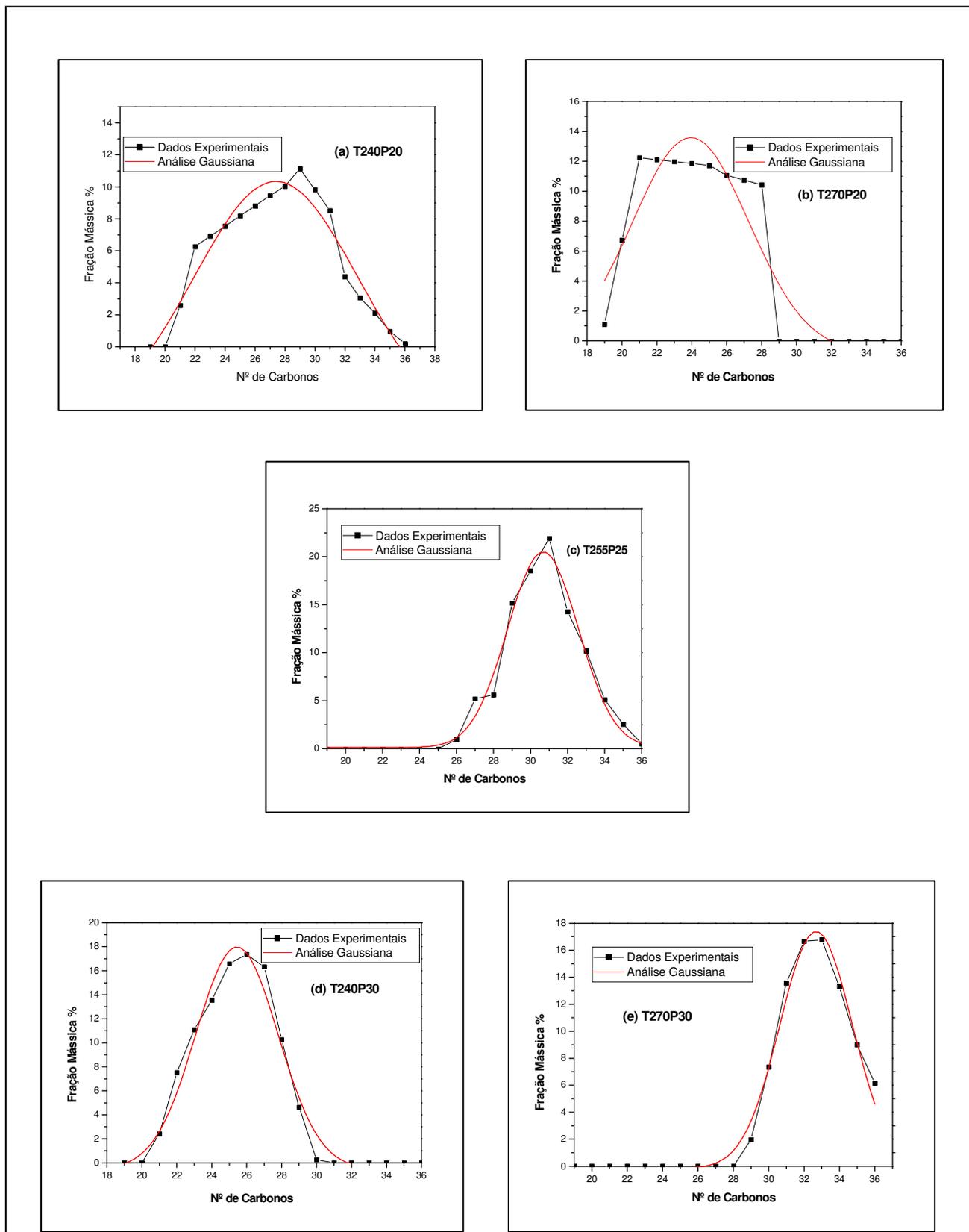


Figura IV-26 Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador 1: 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂

O efeito da temperatura e pressão em função da distribuição de produtos líquidos de hidrocarbonetos para o catalisador de ferro suportado com 6K são mostrados nas **Figuras IV-27 e IV-28**. À baixa temperatura (240°C) um aumento na pressão conduz a um aumento nas frações de baixo peso molecular, favorecendo a produção de gasolina. Porém mantendo-se a pressão constante (30bar) e elevando a temperatura (de 240 para 270°C) observamos um aumento no número médio de carbonos (Nn), como observado na **Figura IV-29**. Este resultado está de acordo com a literatura (van Berge, 1997) onde o ferro é bastante ativo em elevadas pressões.

Tabela IV.4 – Índices estatísticos para o catalisador 100Fe/5Cu/6K/139SiO₂

CATALISADOR 100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂				
T(°C)	P(bar)	Nn (MÉDIA DE C)	DISPERSÃO	CURTOSE
240	20	27,2	1,013	1,012
270	20	25,5	1,012	1,011
255	25	27,6	1,013	1,013
240	30	26,3	1,016	1,014
270	30	27,7	1,019	1,018

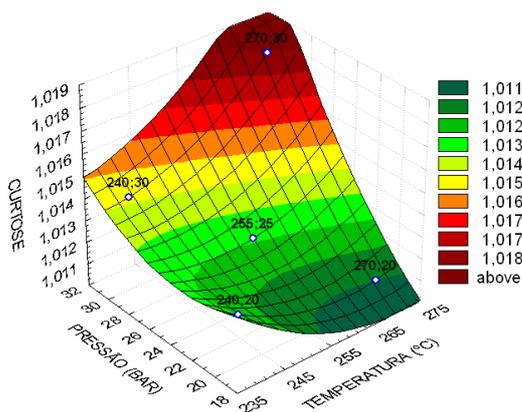


Figura IV-27 Medidas de curtose

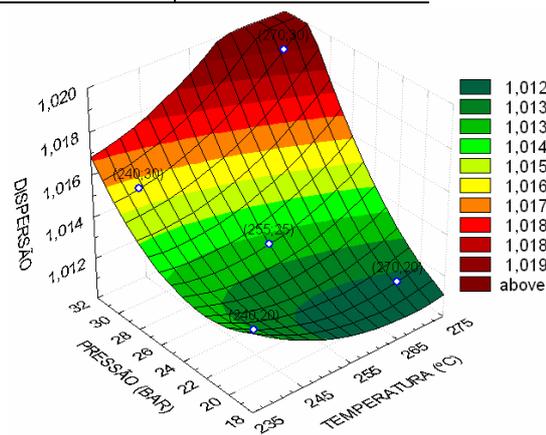


Figura IV- 28 Medidas de dispersão

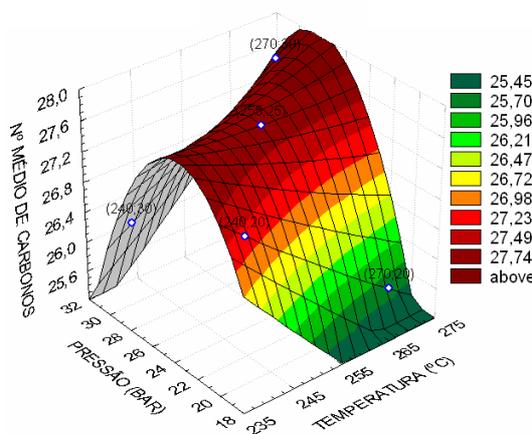


Figura IV-29 Número médio de carbonos

• Catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂

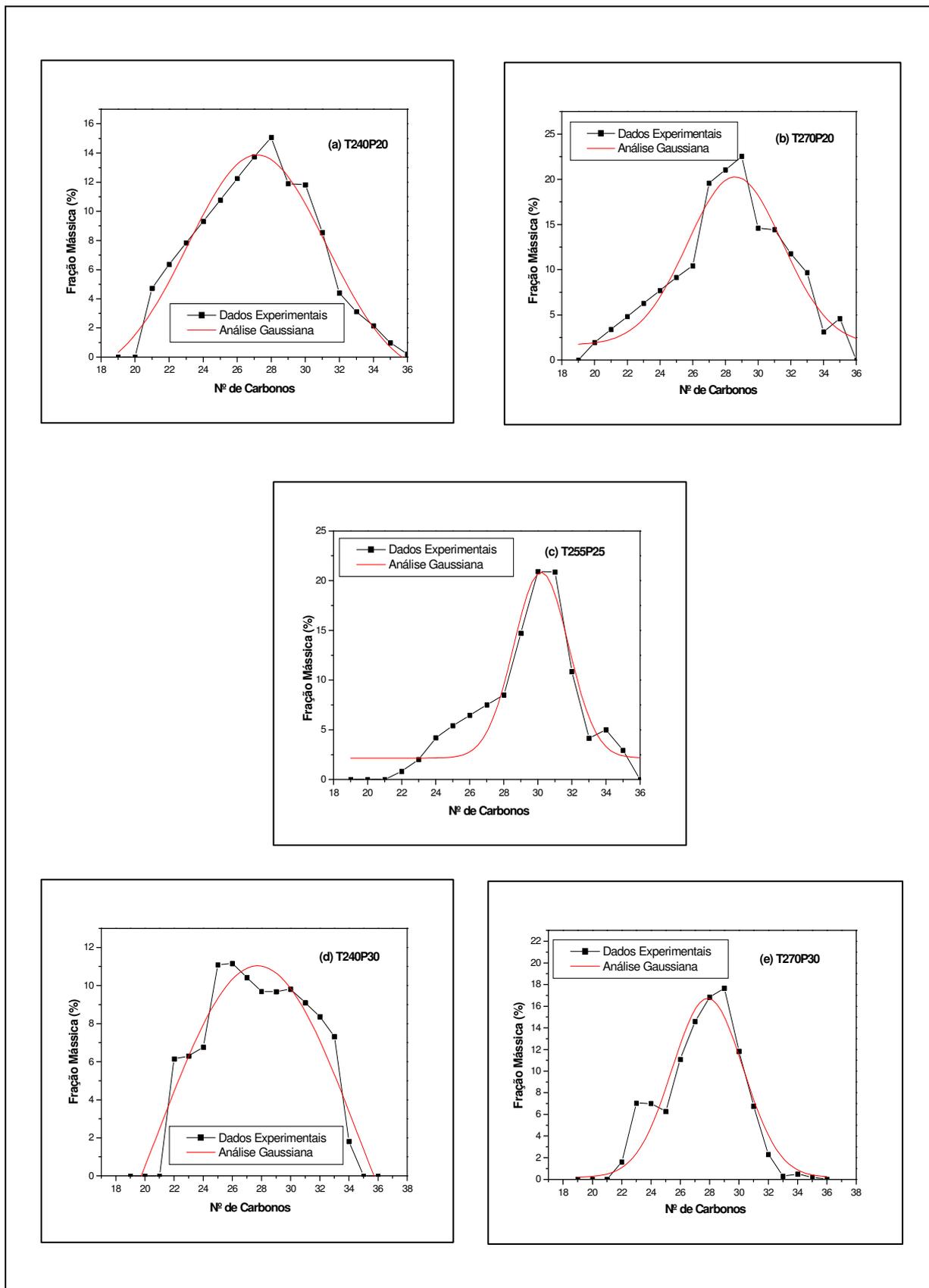


Figura IV-30 Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂

Para o catalisador de ferro suportado com 12K. Obtivemos a maior fração de compostos pesados na faixa de temperatura correspondente a 240 até 255°C e elevadas pressões entre 25 e 30bar (**Figura IV-33**). Este catalisador possui um elevado grau de dispersão em baixas pressões (20bar) e baixa temperatura (240°C) como observado nos gráficos das **Figuras IV-31 e IV- 32**.

Tabela IV.5 – Índices estatísticos para o catalisador 100Fe/5Cu/12K/139SiO₂

CATALISADOR 100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂				
T(°C)	P(bar)	Nn (MÉDIA DE C)	DISPERSÃO	CURTOSE
240	20	27,2	1,012	1,012
270	20	28,4	1,009	1,009
255	25	28,8	1,008	1,008
240	30	28,7	1,009	1,009
270	30	28,5	1,009	1,009

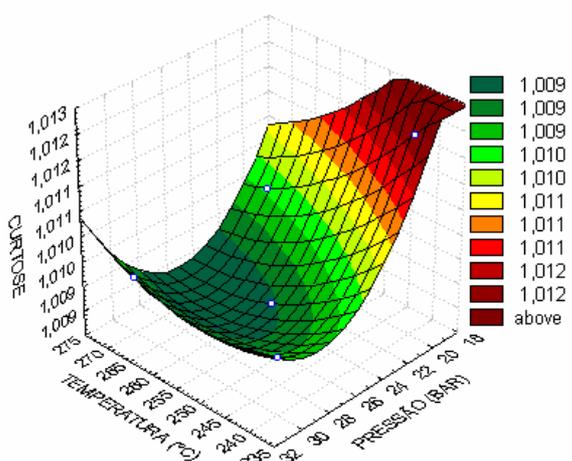


Figura IV-31 – Medidas de curtose

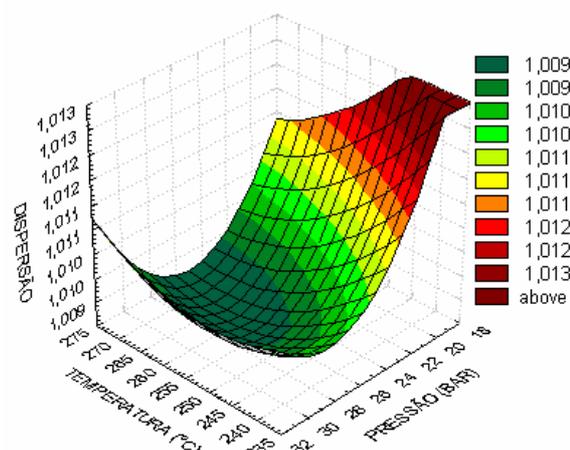


Figura IV-32 Medidas de dispersão

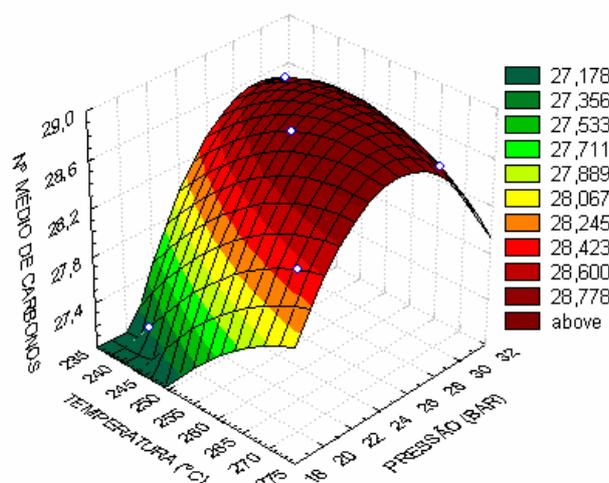


Figura IV- 33 Número médio de carbonos

• Catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂

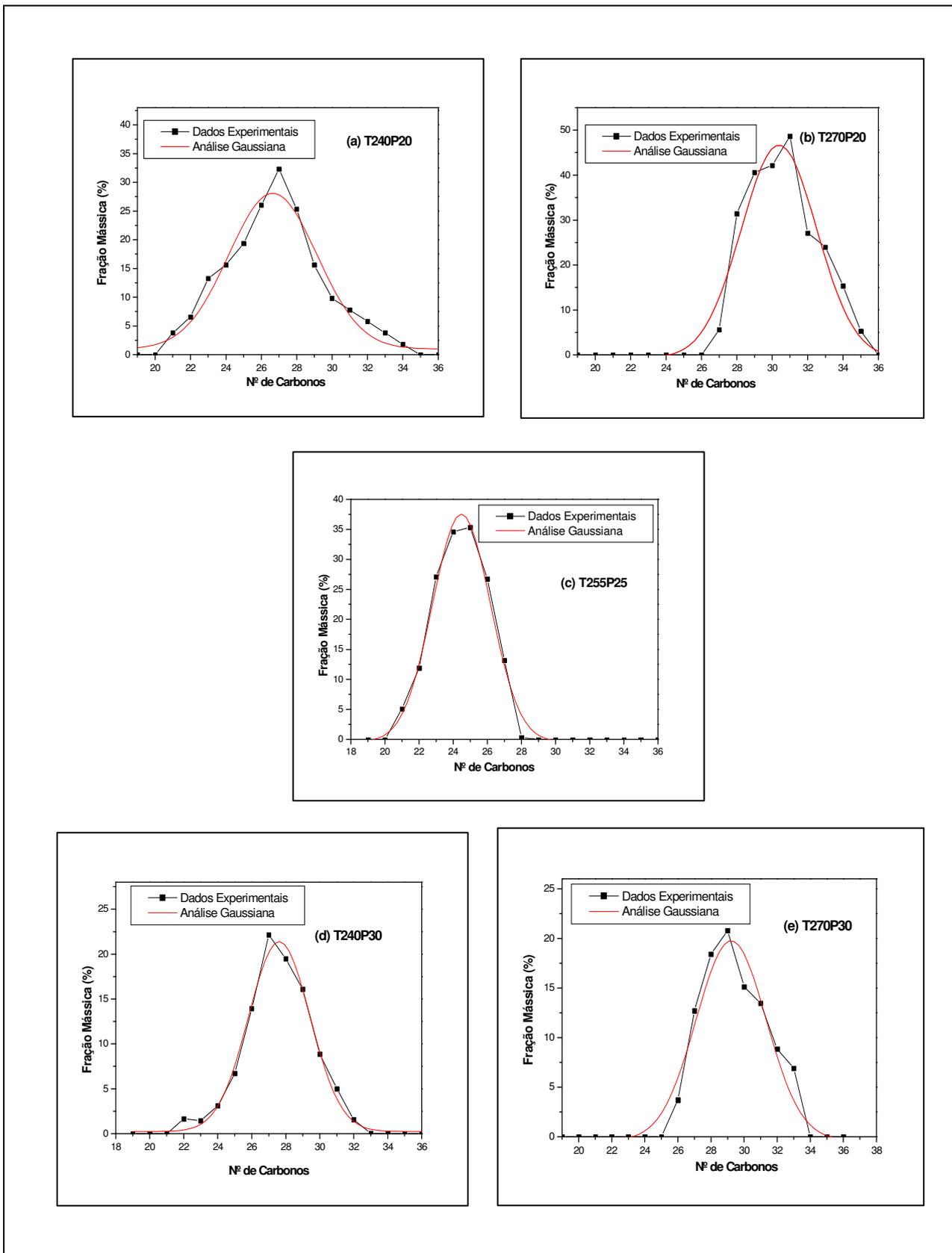


Figura IV-34 Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂.

Observamos para o catalisador de ferro suportado em sílica com 18K, que este apresenta um elevado grau de dispersão e maior curtose a baixas temperaturas (240°C) e baixas pressões (20bar)(**Figuras IV-35, IV-36**). Porém observa-se, através da **Figura IV-37**, que aumentando a temperatura (de 240 para 270°C), a baixa pressão (20bar) há um aumento no comprimento da cadeia de hidrocarbonetos.

Tabela IV.6 – Índices estatísticos para o catalisador 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂

CATALISADOR 100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂				
T(°C)	P(bar)	Nn (MÉDIA DE C)	DISPERSÃO	CURTOSE
240	20	28,1	1,008	1,008
270	20	28,7	1,007	1,007
255	25	28,3	1,008	1,008
240	30	28,1	1,006	1,006
270	30	28,3	1,007	1,006

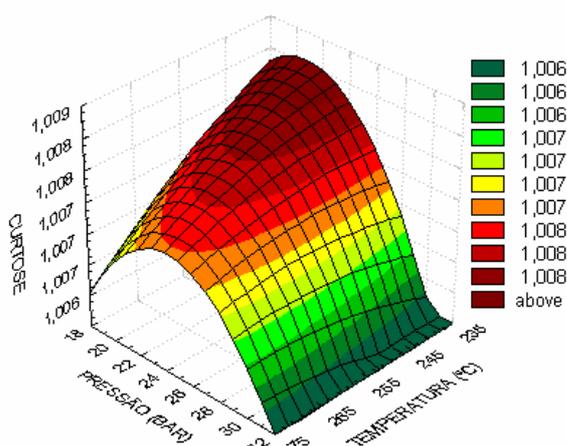


Figura IV- 35 Medidas de curtose

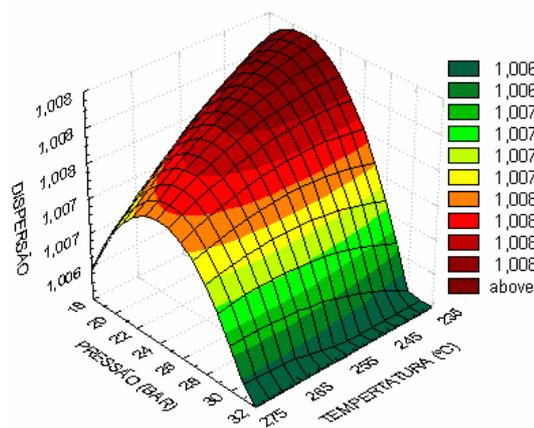


Figura IV-36 Medidas de dispersão

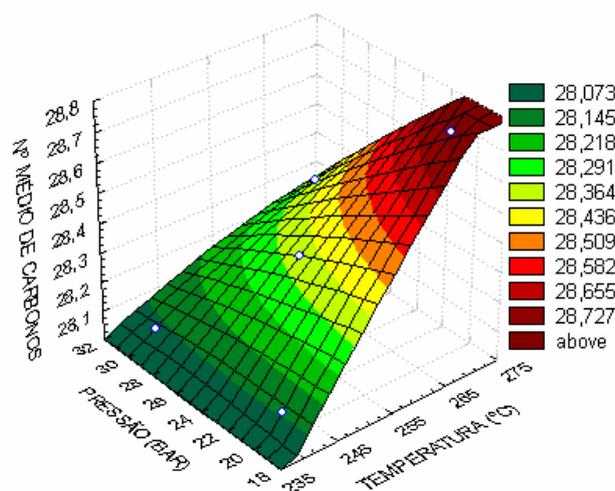


Figura IV- 37 Número médio de carbonos

Para os três catalisadores de ferro suportados em sílica, com diferentes teores de potássio (6K, 12K e 18K) observamos que a medida que aumentamos o teor de potássio o índice que representa o comprimento da cadeia de hidrocarboneto (Nn) aumenta. O aumento indica um maior grau de polimerização para os catalisadores de ferro suportados com maior teor de potássio em relação aos outros (12K e 6K, respectivamente). Estes resultados corroboram com os dados da literatura (Luo *et al.*, 2003) onde aumentando o teor de potássio deslocamos a reação de Fischer-Tropsch no sentido de obter compostos com maior peso molecular.

Os resultados experimentais apresentados nas **Figuras IV-26, IV-30 e IV-34** não apresentaram quantidades significativas de n-parafinas com no máximo 35 átomos de carbono que pode ser causados através das limitações geométricas e espaciais dentro dos poros do catalisador que também podem explicar o motivo pelo qual o índice de dispersão da distribuição de hidrocarbonetos serem mais baixos para um maior número de carbonos médio.

Os resultados obtidos para o catalisador de ferro industrial não promovido e promovido estão apresentados nas **Figuras IV-38 e IV-42**, respectivamente. Estes resultados mostram que em pressões altas (25 a 30atm) a distribuição favorece a produção de graxas pesadas que podem ser convertidas em combustíveis líquidos por hidrocrackeamento, A maior seletividade direta para combustíveis líquidos é favorecida através de baixas temperaturas (240°C) e baixa pressão (20bar). A distribuição dos produtos líquidos produzidos utilizando catalisadores de ferro industrial promovido com potássio apresentou um maior número médio de carbonos, menor dispersão e uma menor curtose, quando comparado com o catalisador de ferro industrial não promovido (**Figuras IV-41 e IV-45**).

Estes resultados corroboram com os dados da literatura (Luo *et al.*, 2003) que mostram que o uso do potássio como promotor para a reação de Fischer-Tropsch conduz a uma maior produção de hidrocarbonetos pesados e encadeia uma maior seletividade para uma faixa de hidrocarbonetos específica.

• Catalisador de Ferro Industrial

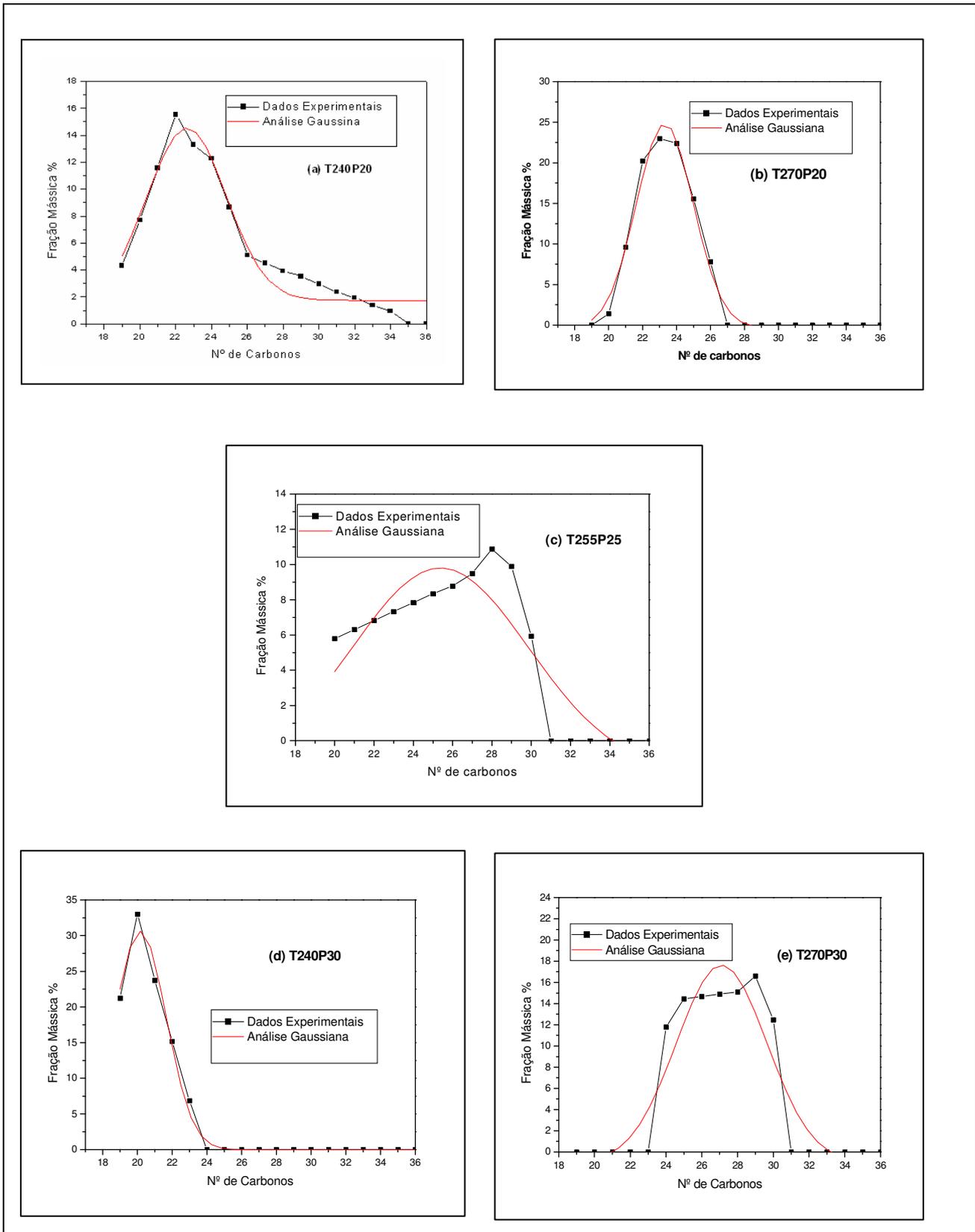


Figura IV-38 Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador de ferro Industrial.

Tabela IV.7 – Índices estatísticos para o catalisador de ferro industrial

CATALISADOR INDUSTRIAL				
T(°C)	P(bar)	Nn (MÉDIA DE C)	DISPERSÃO	CURTOSE
240	20	25,5	1,017	1,016
270	20	24,2	1,009	1,009
255	25	24,4	1,014	1,013
240	30	22,3	1,013	1,013
270	30	24,1	1,017	1,017

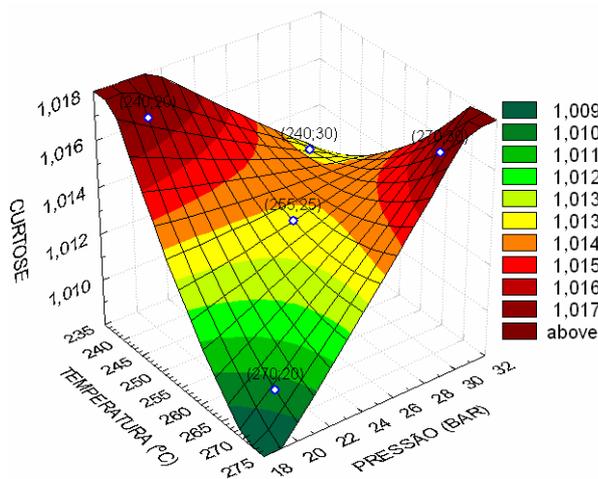


Figura IV-39 Medidas de curtose

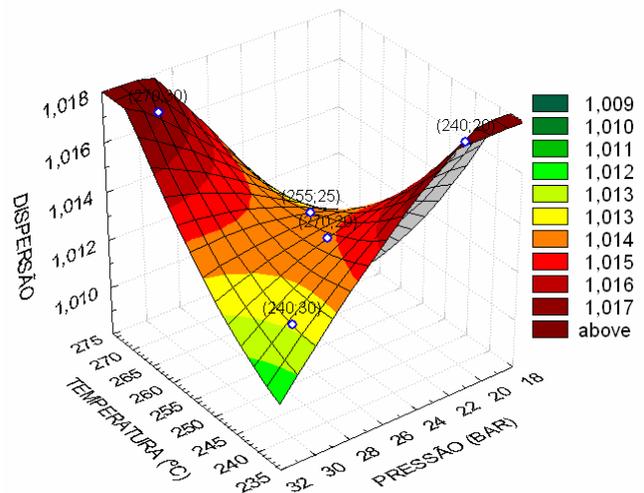


Figura IV- 40 Medidas de dispersão

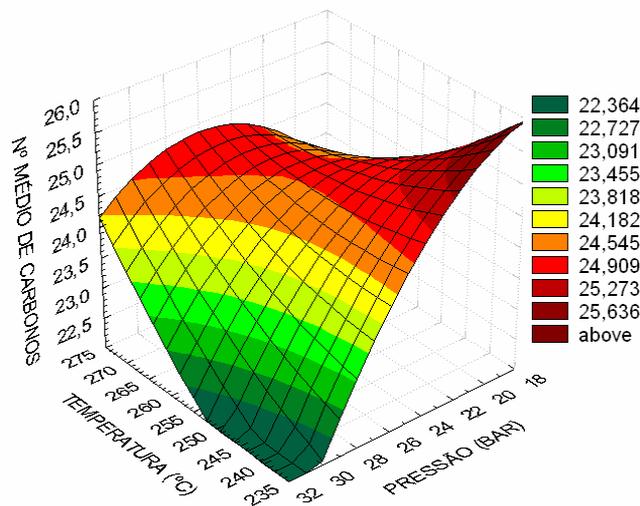


Figura IV-41 Número médio de carbonos

• Catalisador de Ferro Industrial promovido com potássio e cobre

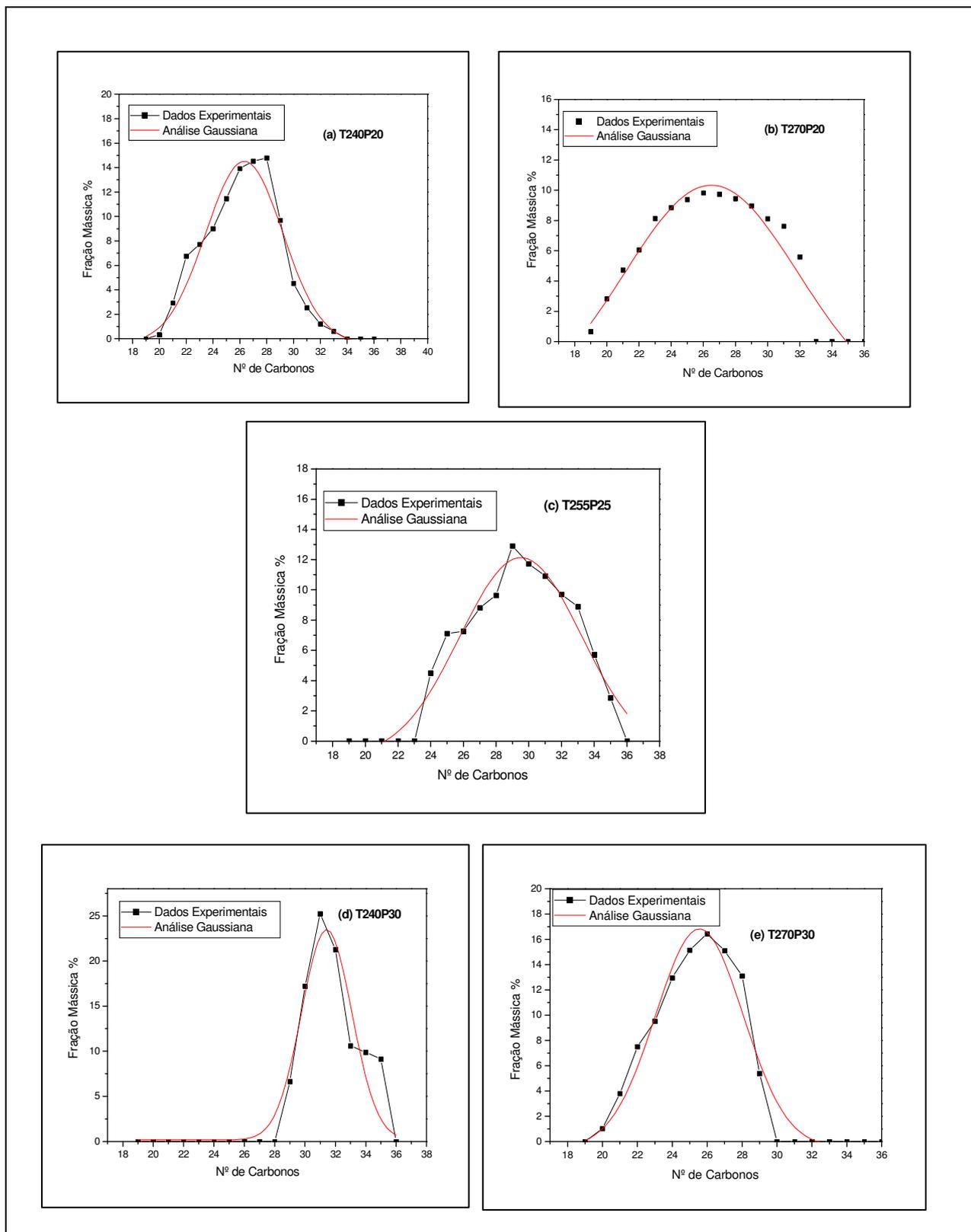


Figura IV-42 Distribuições de hidrocarbonetos para o catalisador de ferro industrial dopado com 20K e 5Cu.

Tabela IV.8 – Índices estatísticos para o catalisador de ferro industrial dopado

CATALISADOR DE FERRO DOPADO COM 20K				
T(°C)	P(bar)	Nn (MÉDIA DE C)	DISPERSÃO	CURTOSE
240	20	26,5	1,009	1,009
270	20	26,4	1,013	1,013
255	25	27,3	1,013	1,013
240	30	29,2	1,012	1,012
270	30	27,4	1,012	1,011

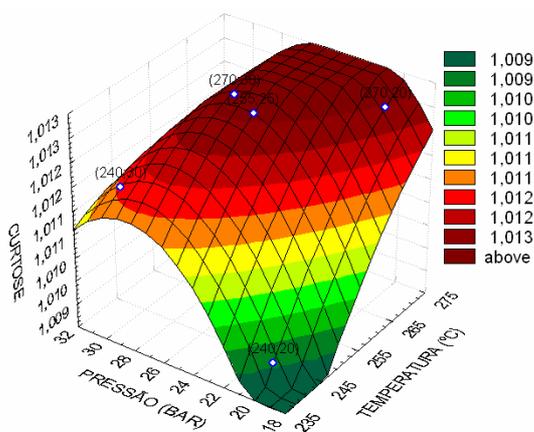


Figura IV-43 Medidas de curtose

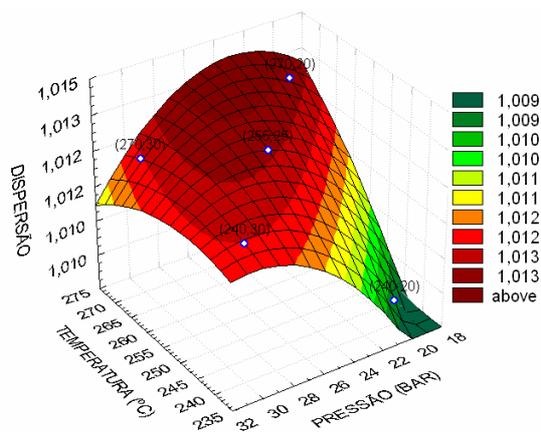


Figura IV-44 Medidas de dispersão

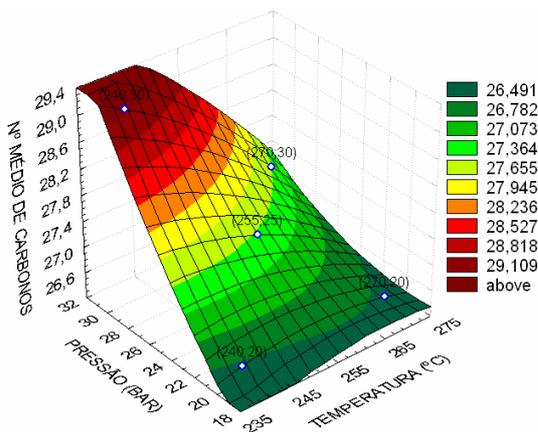


Figura IV- 45 Número médio de carbonos

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

O objetivo principal desta dissertação é o estudo da seletividade dos produtos na reação de Fischer-Tropsch e um estudo detalhado sobre a natureza dos catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch, com ênfase nos catalisadores sintetizados e catalisadores industriais a base de ferro promovido e não promovido. Pretende-se com esta discussão, identificar algumas possíveis vias para o desenvolvimento de catalisadores otimizados, mais ativos e seletivos, utilizando promotores estruturais para fins de otimizar a distribuição dos produtos em frações de hidrocarbonetos específicas (gasolina, diesel, olefinas e graxas). Os resultados das diversas análises físico-químicas, juntamente com os dados obtidos através da reação de Fischer-Tropsch permitiram-nos obter as seguintes conclusões:

- Os resultados de composição química obtidos pela técnica de Fluorescência de Raios-X mostraram que o método utilizado na impregnação dos promotores foi bastante satisfatório. Indicando que as concentrações destes metais nos catalisadores foram muito próximas às pretendidas. Sendo esta afirmação válida para todos os catalisadores suportados com diferentes teores de potássio e catalisadores de ferro industrial suportado e não-suportado.
- Os difratogramas de raios-X dos catalisadores de ferro suportado em sílica evidenciaram que durante a calcinação os nitratos de ferro se decompõem formando os óxidos de Fe_2O_3 . Enquanto que para os catalisadores de ferro industrial é evidenciada a presença de magnetita (Fe_3O_4), característica para o catalisador industrial. Evidenciando a utilização de catalisadores com diferentes fases dos óxidos.
- A partir dos resultados obtidos para os diversos tipos de catalisadores empregados neste trabalho foi observada perda de área catalítica, esta redução parece ser decorrente da formação de cristais maiores na magnetita promovida com potássio e não devido ao bloqueio de poros pelas moléculas alcalinas.

- As curvas de TG dos catalisadores de ferro sintético e ferro industrial, obtidas em atmosfera redutora de H₂ mostram uma grande semelhança com os perfis de TPR, contudo as temperaturas para a completa redução dos óxidos de ferro obtidas por estas análises foram inferiores aos valores medidos pela TPR. A explicação mais plausível para esta pequena discrepância é o tipo de atmosfera usada na análise, que no caso da TPR foi utilizada uma mistura de 1,53% H₂ em argônio e nas medidas por termogravimetria foi utilizado H₂ puro. A grande vantagem das análises termogravimétricas em atmosfera de H₂ sobre as TPR, é que suas condições experimentais são mais próximas as condições de redução do catalisador antes da reação, fornecendo resultados mais confiáveis sobre o processo de redução dos metais de ferro na amostra.
- Observou-se para o catalisador de ferro industrial, através das micrografias eletrônicas por varredura, a morfologia irregular destes catalisadores. A medida em incorporou-se potássio e cobre em sua estrutura, após um período de 5h de calcinação o mesmo apresentou a formação de estruturas de bastonetes na sua superfície, devido a formação de cristais de K e Cu.
- Os resultados das análises dos hidrocarbonetos obtidos apresentaram comportamento de uma distribuição normal para fração diesel e graxa, semelhantes ao comportamento de uma Gaussiana. Os produtos líquidos obtidos em todos os experimentos consistiram basicamente de n-parafinas.
- Para todos os catalisadores de ferro empregados neste trabalho, observou-se um aumento no índice que representa o comprimento da cadeia de hidrocarboneto (Nn) com o aumento do teor de potássio. Indicando um maior grau de polimerização para os catalisadores de ferro suportados com 18K em relação aos outros (12K, 6K e industrial). Estes resultados corroboram com os dados da literatura (Luo, O'Brien, Bao, Davis, 2003).

- Os resultados de todas as corridas para o catalisador sintético e o industrial promovido e não-promovido apresentaram quantidades significativas de n-parafinas com no máximo 35 átomos de carbono que pode ser causados através das limitações geométricas e espaciais dentro dos poros do catalisador que também podem explicar o motivo pelo qual o índice de dispersão da distribuição de hidrocarbonetos serem mais baixos para um maior número de carbonos médio.
- Os resultados das análises dos gráficos de superfície de respostas apresentaram, em geral, um aumento na fração de hidrocarbonetos pesados em elevadas pressões (27-30atm) e em baixas temperaturas (240-250°C).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar parâmetros cinéticos e operacionais utilizando catalisadores de ferro suportado em sílica e ferro industrial, utilizando um reator trifásico de alta pressão (reator PARR).
- Realizar um estudo mais detalhado da fração líquida e principalmente da fração gasosa utilizando cromatógrafos em linha com o reator de alta pressão.
- Realizar um estudo do efeito do cobre como promotor, para fins de determinar a influencia do cobre na reação de polimerização do monóxido.

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AASBERG-PETERSEN, K.; BAKHANSEN, J.H.; CHRISTENSEN, T.S.; DYBKJAER, I.; SEIER CHRISTENSEN, P.; STUB NIELSEN, C.; WINTER MADSEN, S.E.L.; ROSTRUP-NILSEN, J.R. “Technologies for large-scale gas conversion.” *Applied Catalysis A: General* 221, 379-387, 2001.

ADESINA, A., “Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs.” *Applied Catalysis A: General*, 138, 345-367, 1996.

ANDERSON, R.B., “The Fischer-Tropsch Synthesis.” first ed., *Academic Press*, New York, 1984.

ANDERSON, R.B., “Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis.” vol. 4, *Van Nostrand Reinhold*, New York 1956.

BELL, A.T., JORDAN, D.S., “Secondary reactions of low-molecular olefins during Fischer Tropsch synthesis.” *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society* 192, 1986.

BIARD, G.; BALDI, G. “Three-phase catalytic reactors.” *Catalysis Today* 52, 223-234, 1999.

BRADY, R.C.; PETTIT, R. “Reactions Of Diazomethane On Transition-Metal Surfaces And Their Relationship To The Mechanism Of The Fischer-Tropsch Reaction.” *Journal Of The American Chemical Society* 102, 6181-6182, 1980.

BRODÉN, G.; RHODIN, T.N.; BRUCKER, C., “Synchrotron Radiation Study Of Chemisorptive Bonding Of Co On Transition-Metals - Polarization Effect On Ir(100).” *Surface Science* 59, 593-611, 1976.

BUKUR, D.B.; LANG, X.S; ROSSIN, J.A.; “Activation studies with a promoted precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28,1130-1140,1989.

BUKUR, D.B.; NOWICKI, L.; MANNE, R.K.; LANG, X. “Activation studies with a precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis- II. Reaction Studies.” *Journal of Catalysis* 155, 366-375, 1995.

BUKUR, D.B.; LANG, X.S; DING, Y.J. “Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor.” *Applied Catalysis A-General* 186, 255-275, 1999.

BUB, G.; BAERNS, M., “Prediction of the performance of catalytic fixed bed reactors for Fischer-Tropsch synthesis.” *Chemical Engineering Science* 35, 348–355, 1980.

BUKUR, D.B.; KORANNE, M.; LANG, X.; RAO, K.R.P.M.; HUFFMAN, G.P., “Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst.” *Applied Catalysis A-General*, 126, 85–113, 1995.

BUKUR, D.B.; SIVARAJ, C. “Supported iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis.” *Applied Catalysis A: General* 231, 201-214, 2002.

CALEMMA, V.; PERATELLO, S.; PEREGO, C.; “Hydromerization and hydrocracking of long chain *n*-alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃ catalyst.” *Applied Catalysis A: General* 190, 207-218, 2000.

CHANENCHUK, C.A.; YATES, I.C.; SATTERFIELD, C.N., “The Fischer-Tropsch synthesis with a mechanical mixture of a cobalt catalyst and a copper-based water gas shift catalyst.” *Energy Fuels*, 847–855, 1991.

CLAEYS, M., SCHULZ H., HARMS, S. “Effect of water partial pressure on steady state Fischer-Tropsch activity and selectivity of a promoted cobalt catalyst”. *Studies in surface Science and Catalysis* 107,193-2000, 1997.

DAVIS, B.H.; RAJE A. P., “Fischer-Tropsch synthesis over iron-based catalysts in a slurry reactor. Reaction rates, selectivities and implications for improving hydrocarbon productivity.” *Catalysis Today* 36,227-241, 1997.

DAVIS, B.H., “Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis.” *Catalysis Today* 71, 249-300, 2002.

DAVIS, B.H. “Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables.” *Catalysis Today* 84, 83-98, 2003.

DECKWER, W. D.; KOKUUN, R.; SANDERS, E.; LEDAKOWICZ, S., “Kinetic studies of Fischer-Tropsch synthesis on suspended Fe/K catalyst. Rate inhibition by CO₂ and H₂O”. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development* 25, 643–649, 1986.

DRY, M.E.; SHINGLES, T.; BOSHOFF, L.J.; OOSTHUIZEN, G.J., “Rate of the Fischer-Tropsch reaction over iron catalysts”. *Journal of Catalysis* 25, 99–104, 1972.

DRY M.E., OOSTHUIZ, G.J.; “Correlation between catalyst surface basicity and hydrocarbon selectivity in Fischer-Tropsch synthesis”. *Journal of Catalysis* 29,11-18, 1968.

DRY, M.E., “Advances in Fischer-Tropsch chemistry”. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development* 15, 282–286, 1976.

DRY, M.E. “Technology of the Fischer-Tropsch process”. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 23, 265-278, 1981.

DRY, M.E., “The Fischer-Tropsch process:1950-2000”. *Catalysis Today*,227-241, 2002.

EISENBERG, B.; FIATO, R. A; MAULDIN, C. H. “Exxon's advanced gas-to-liquids technology”. *Studies in Surface Science And Catalysis* 119, 943-948, 1998.

ESPINOZA, R. JAGER, B. “Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis”. *Catalysis Today* 23,17-28, 1995.

ESPINOZA, R.L.;STEYNBERG, A.P.; JAGER,B.; VOSLOO, A.C., “Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective”. *Applied Catalysis A: General*, 186, 13-26,1999.

FOGLER, S. C. Elements of Chemical Reaction Engineering - *Prentice Hall International Editions*, New Jersey 3ª edição,1999.

FANCIO, E. Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios-X. *Instituto de pesquisas energéticas e nucleares*. SP,1999.

HENRICIOLIVE G, OLIVE S. “Fischer-Tropsch Synthesis - Molecular-Weight Distribution of primary products and reaction-mechanism”. *Angewandte Chemie-International* 15,136-141, 1976.

HINDERMAN, J.D; HOGERTON, P.B; MITCHELL; W.C. “Considerations Involved in the development of a viable design for a copper-silver selenide. Thermoelectric Element”. *Journal of the Electrochemical Society* 128, 114-118, 1981.

HOFFMANN, R.; SUNG, S., “How Carbon-Monoxide Bonds to Metal-Surfaces”.

Journal of the American Chemical Society 107,578-584,1985.

HUANG, Z.E., *Journal of fuel Chemistry and Technology* (in Chinese) 18,143, 1990.

HUFF, JR., G.A.; SATTERFIELD, C.N., “Stirred autoclave apparatus for study of the Fischer-Tropsch synthesis in a slurry bed. 2. Analytical procedures”. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals* 22, 258–263, 1983.

HUFF, JR., G.A.; SATTERFIELD, C.N., “Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst”. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development* 23, 696–705, 1984.

JAGER, B.; ESPINOZA, R. “Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis”. *Catalysis Today*. 23, 17-28, 1995.

JIN, Y.; DATYE, A. K. “Phase transformations in iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction”. *Journal of Catalysis* 196, 8-17, 2000.

KUMMER J.T, EMMETT P.H. “Fischer-Tropsch synthesis mechanism studies - the addition of radioactive alcohols to the synthesis gas”. *Journal of The American Chemical Society* 75, 5177-5183, 1953.

LOX, E.S., MARIN G.B., DEGRAVE, E., “Characterization of a promoted precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis”. *Applied Catalysis* 40,197-218, 1988.

LIN H.Y.; CHEN, Y.W.; LI, C.P. “The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen”. *Thermochimica acta* 400, 61-67, 2003.

LUO, M.; O'BRIEN, R. J.; BAO, S.; DAVIS, B.H. "Fischer-Tropsch synthesis: induction and steady-state activity of high-alpha potassium promoted iron catalysts". *Applied Catalysts A: General* 239, 111-120, 2003.

MA W.P., DING Y.J., VAZQUEZ V.H.C; BUKUR, D. B.; "Study on catalytic performance and attrition strength of the Ruhrchemie catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis in a stirred tank slurry reactor". *Applied Catalysis A-General* 268, 99-106, 2004.

MANSKER LD, JIN YM, BUKUR DB. "Characterization of slurry phase iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis". *Applied catalysis A-General* 186 (1-2): 277-296, 1999.

MAITLIS, P.M., "A new view of the Fischer-Tropsch polymerization reaction". *Pure and Applied Chemistry* 61, 1747-1754, 1989.

MONTENEGRO, R.S.P. & PAN, S.S.K., Gás Natural como Matéria Prima para a Produção de Eteno no Rio de Janeiro. *Relatório Setorial do BNDES*, 12, 135-160, 2000.

LEDAKOWICZ, S.; NETTELHOFF, H.; KOKUUN, R.; DECKWER, W.D. "Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase on a potassium-promoted iron catalyst". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development* 24,1043-1049, 1985.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; SPICER, R.L.; DAVIS, B., "in: Proceedings of the symposium on syngas conversion to high value chemicals presented at the 21 th ACS Annual meeting". *New Orleans*, 252-253, 1996.

O'BRIEN, R. J.;BAO, L. XU; RAJE, A.; DAVIS, B. H.; "Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer-Tropsch catalysts". *Applied Catalysis A -General* 196 (2): 173-178, 2000.

OVERETT, J.M.; HILL, R.O.; MOSS, J.R., “Organometallic Chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis”. *Coordination Chemistry Reviews*. 206-207, 581-605, 2000.

PETERSEN J.H; MIKKELSEN A, HOFFMANN S.V.; “Structure and formation of surface alloys by adsorption of Li on Al(110)”. *Surface Science* 487, 28-38, 2001.

PICHLER, H.; ROELEN, O.; SCHNUR, F., Kohlenoxidhydrierung, “in: Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie”. 3rd ed, vol. 9, Urban a. Schwarzenbrg Munchen-Berlin, p. 685, 1957.

PINNA, F. “Supported metal catalysts preparation”. *Catalysis Today* 41, 129-137, 1998.

PROJETO CT-PETRO – Tendências Tecnológicas. *Recomendações para Aperfeiçoamento das Diretrizes Técnicas*, 2001.

RAMACHANDRAN, P. A.; CHAUDHARI, R. V. “Three-Phase Catalytic Reactors”. *Gordon and Breach Science Publisher*, New York, 1983.

SALES, F. G. Oxidação úmida catalítica da lignina em reatores trifásicos com produção de aldeídos aromáticos – *Campinas, SP*, 2001.

SARUP, B.; WOJCIECHOWSKI, B.W., “Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons”. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 67, 62–74, 1989.

SAPAG, K.; ROJAS, S.; GRANADOS M.L.; FIERRO, J. L. G.; MENDIOROZ, S.; “CO hydrogenation with Co catalyst supported on porous media”. *Journal of Molecular catalysis A-Chemical* 167, 81-89, 2001.

SEQUEIRA JR., A.; “Lubrificant Base Oil and Wax Processing”. Marcel Dekker, NY, Chapters 6 and 8, pp. 119-152 and pp. 194-224, 1994.

SILVA, A.O.S. Síntese e Caracterização de Catalisadores de ferro e cobalto suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em Hidrocarbonetos. Tese de Doutorado, RN –Natal, 2004.

SCHERZER, J.; GRUIA, A. J., “Hydrocracking Science and Technology”. Marcel Dekker, NY, Chapters 3 and 7, pp. 13-39 e pag. 96-111,1996.

SCHULZ, H.; BECK, K.; ERICH, E.; “Kinetics of Fischer-Tropsch selectivity”. *Fuel Processing Technology* 18, 293-304, 1988.

SCHULZ, H.; CRONJÉ, J. H.; “Fischer-Tropsch Synthese, in: Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie”. 4th ed., vol.14, Verlag Chemie, Weinheim, 329, 1977.

SCHULZ, H.; NIE, Z.; “Initial episodes of Fischer-Tropsch synthesis with cobalt catalysts”. *Studies in Surface Science and Catalysis* 119, 191-196, 1998.

SCHULZ, H.; CLAEYS, M.; HARMS, S.; “Effect of water partial pressure on steady state Fischer-Tropsch activity and selectivity of a promoted cobalt catalyst”. *Studies in Surface Science and Catalysis* 107,193-200, 1997.

SCHULZ, H.; BECK, K.; ERICH, E., “Kinetics of Fischer-Tropsch selectivity”. *Fuel Processing Technology* 18, 293–304, 1988.

SCHULZ, H.; “Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis”. *Applied Catalysis A: General* 186, 3-12, 1999.

SCHULZ, H.; CLAEYS, M. “Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions”. *Applied Catalysis A-General* 186, 91-107, 1999.

SHEN,W.J.; ZHOU, J.L.; ZHANG, B.J., “Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis over precipitated iron catalyst”. *Journal Naural Gas Chemistry* 4, 385–400, 1994.

SMITH, J. M.; Chemical Engineering Kinectis, *McGraw Hill*, 3a ed., 1981.

STEYNBERG, A.P; ESPINOZA, R.L; JAGER,B.; VOSLOO, A.C. “High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice”. *Applied Catalysis A: General*, 186, 41-54, 1999.

STRANGES, A. N. The US bureau of mine’s synthetic fuel programme, 1920-1950: *German connections and American Advances. Annals of Science*, n 54, p 29-68, 1997.

UNMUTH, E.E.; SCHWARTZ, L.H.; BUTT; J.B. “Iron alloy fischer-tropsch catalysts 1. oxidation-reduction studies of the Fe-Ni system”. *Journal of Catalysis* 61, 242-255, 1980.

VAN DER LAAN, G.P; “Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis”. *Thesis University of Groningen*. 1999.

VAN DER LAAN, G. P.; BEENACKERS, A. A. C. M.; “Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: A literature review”. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 41, 255-318, 1999.

VAN BERGE, P.J., “Studies In Surface Science And Catalysis 107”(Natural Gas Conversion IV), 207, 1997.

VAN STEEN, E.; SCHULZ, H., “Polymerisation kinetics of the Fischer-Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts”. *Applied Catalysis A: General* 186,309-320, 1999.

VANNICE, M.A. “Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂-CO Mixtures Over Group-8 Metals .1. Specific Activities And Product Distributions of Supported Metals”. *Journal Catalysis*, 37, 449-461,1975.

VOSLOO A.C., “Fischer–Tropsch: a futuristic view”. *Fuel Processing Technology* 71,149–155, 2001.

WANG, X.Z.; "Role of Rare-Earth-Oxides And Thoria as promoters in precipitated Iron-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis". *Applied Catalysis* 77,109-122, 1990.

WOJCIECHOWSKI, B.W., "The kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis". *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 30, 629-702, 1988.

WU, B.; BAI, L.; XIANG, H.; LI, Y.W.; ZHANG, Z. E.; ZHONG, B. "An active iron catalyst containing sulfur for Fischer-Tropsch synthesis". *Fuel* 83, 205-212, 2004.

YANG, Y.; XIANG, H.W.; TIAN L.; WANG, H.; ZHANG, C. H.; TAO, Z.C.; XU, Y.; ZHONG, B.; LI, Y.W.; "Structure and Fischer-Tropsch performance of Iron-manganese catalyst incorporated with SiO₂". *Applied Catalysis A: General* 284, 105-122, 2005.

ZHANG, Y.; SHINODA, M.; TSUBAKI, N. "Development of bimodal cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis". *Catalysis today* 93, 55-63, 2004.

ZHANG, C.H.; WAN, H.J.; YANG, Y.; XIANG, H.W.; LI, Y.W.; "Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst". *Catalysis Communications* 7, 733-738, 2006.

ZHANG, H.B.; SCHRADER, G.L.; "Characterization of a fused iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis by insitu laser raman-spectroscopy". *Journal of catalysis* 95,325-332, 1985.

ZIMMERMAN, W.H.; BUKUR, D.B., "Reaction kinetics over iron catalysts used for the Fischer-Tropsch synthesis". *Can. J. Chem. Eng.* 68, 292-301, 1990.

ANEXOS

ANEXO A1- Cromatogramas das corridas do catalisador de ferro suportado em sílica com composição molar: 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂.

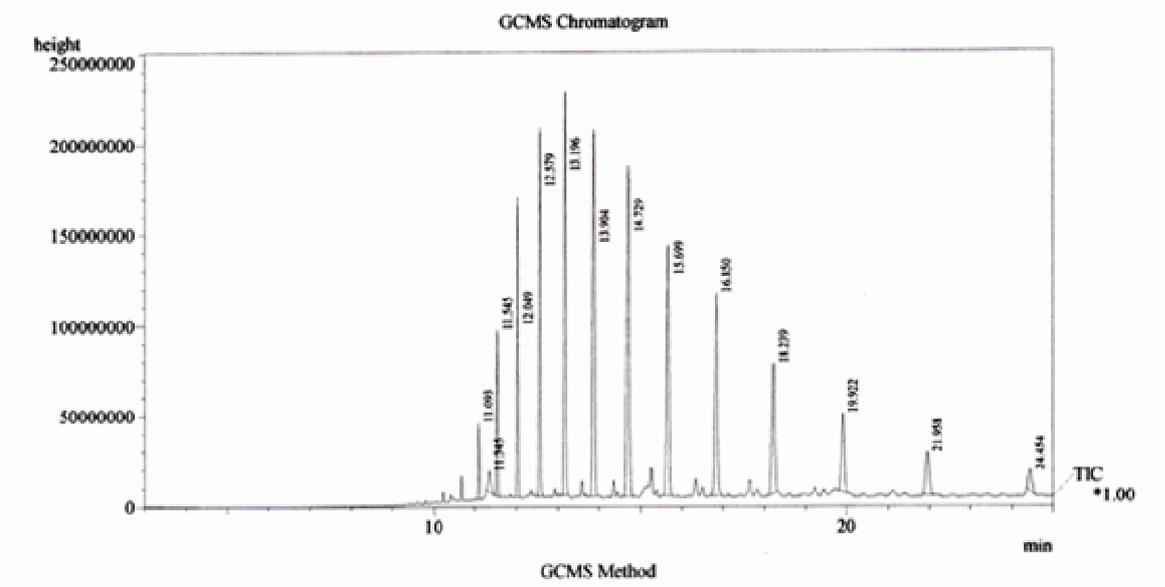


Figura A 1.1 – Catalisador de ferro suportado com 18K. Temperatura 240°C e Pressão 20bar.

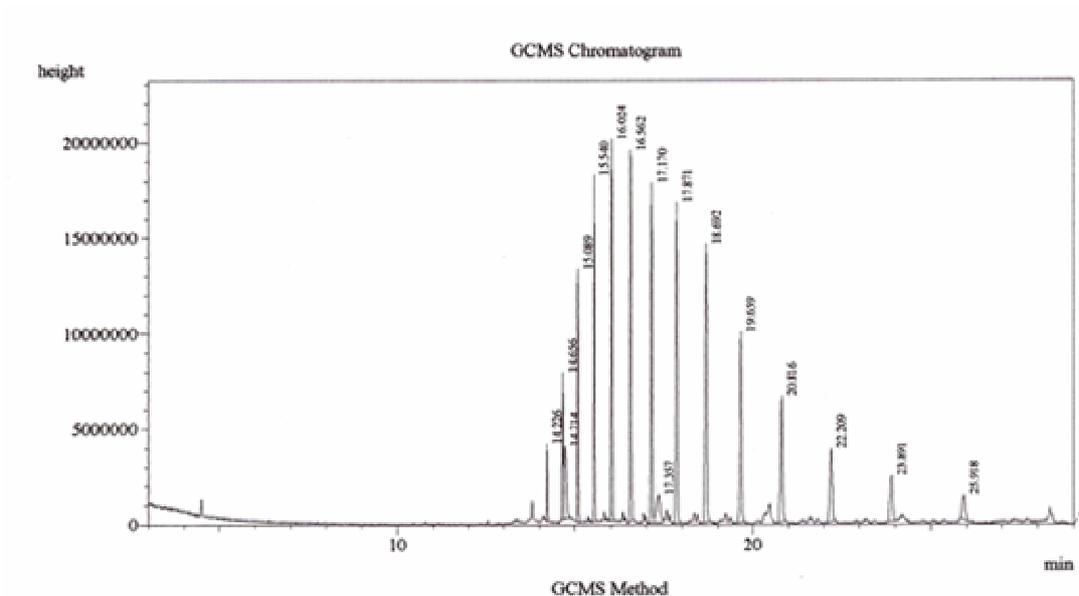


Figura A 1.2 – Catalisador de ferro suportado com 18K. Temperatura 270°C e Pressão 20bar.

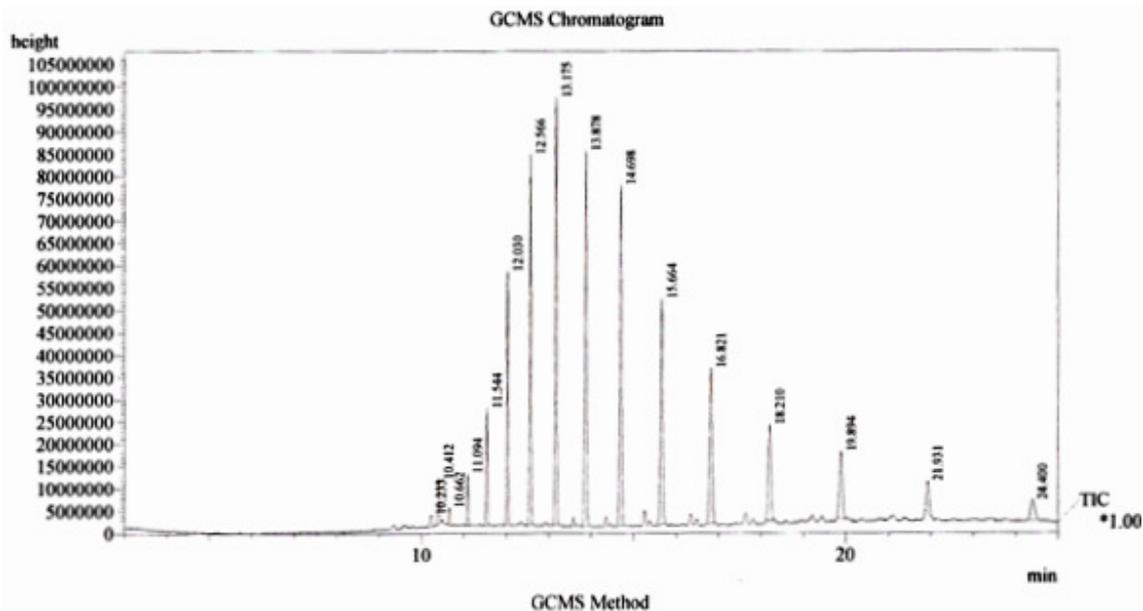


Figura A 1.3– Catalisador de ferro suportado com 18K. Temperatura 2550°C e Pressão 25bar.

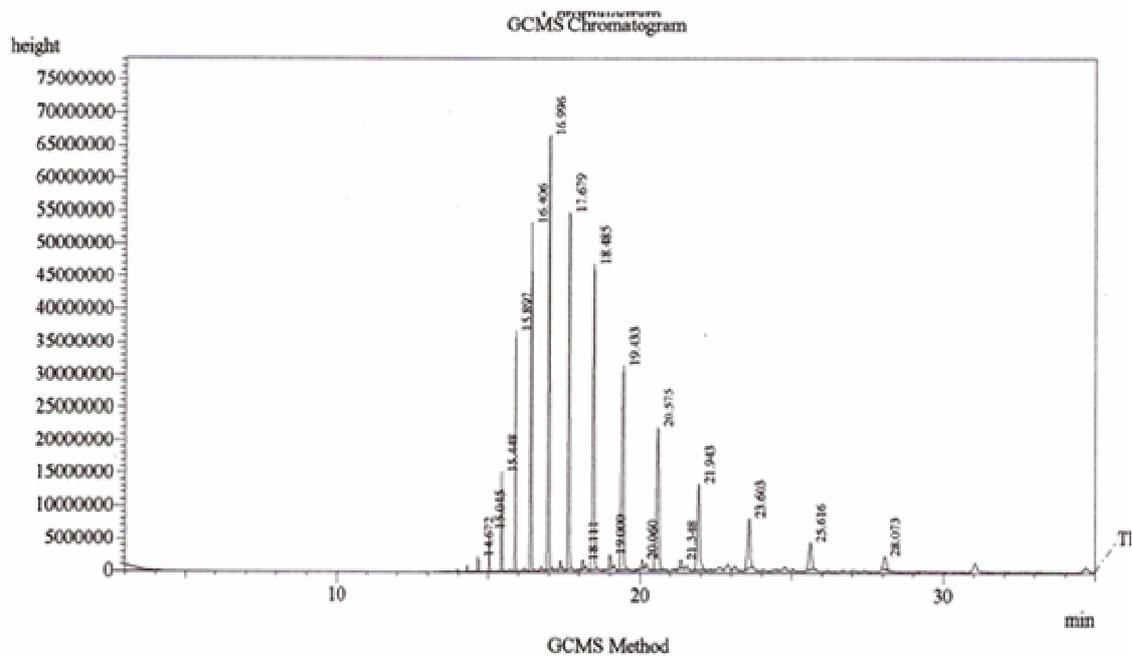


Figura A 1.4 – Catalisador de ferro suportado com 18K. Temperatura 240°C e Pressão 30bar.

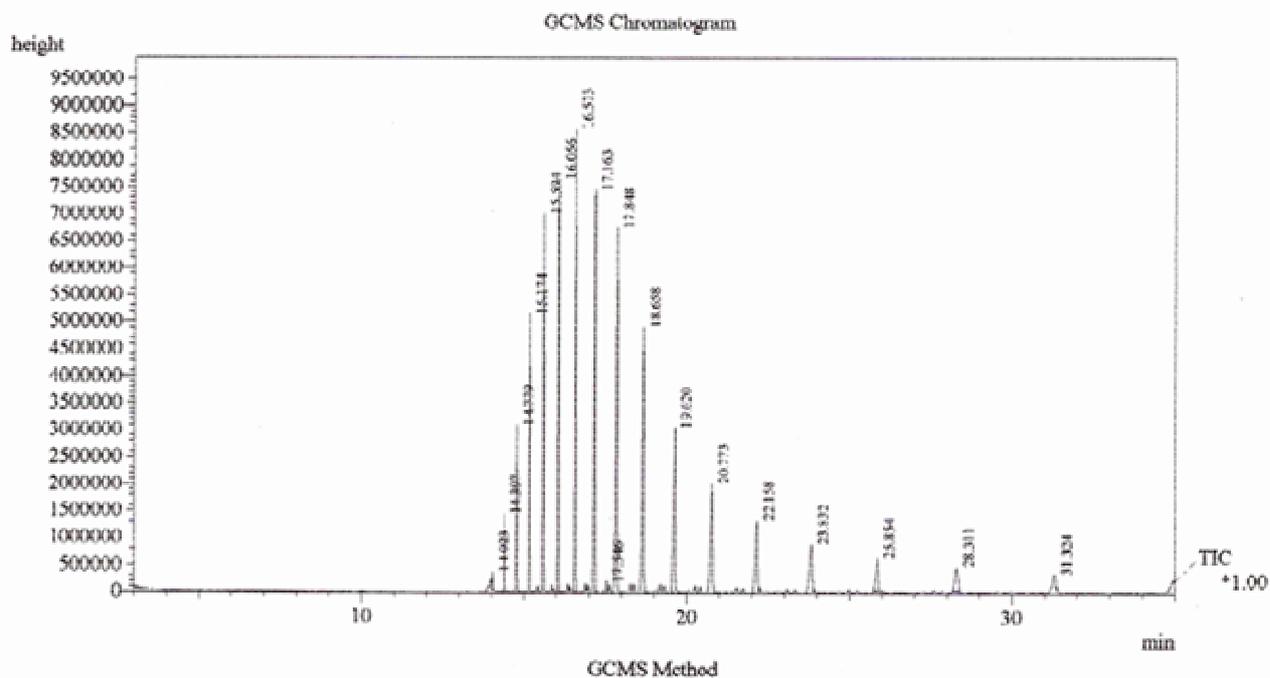


Figura A 1.5 – Catalisador de ferro suportado com 18K. Temperatura 270°C e Pressão 30bar.

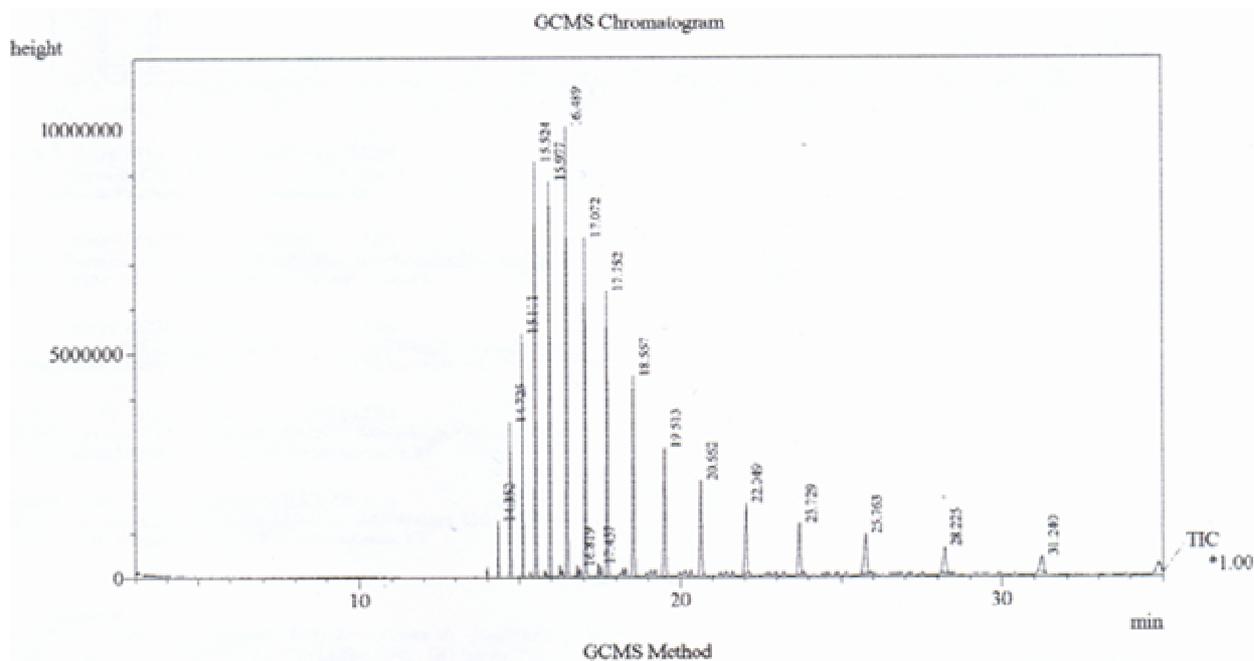


Figura A 1.6 – Cromatograma da parafina em condições de reação: Temperatura 270°C e Pressão 30bar (Teste em branco).

ANEXO A2- Cromatogramas das corridas do catalisador de ferro industrial promovido com 20K e 5Cu.

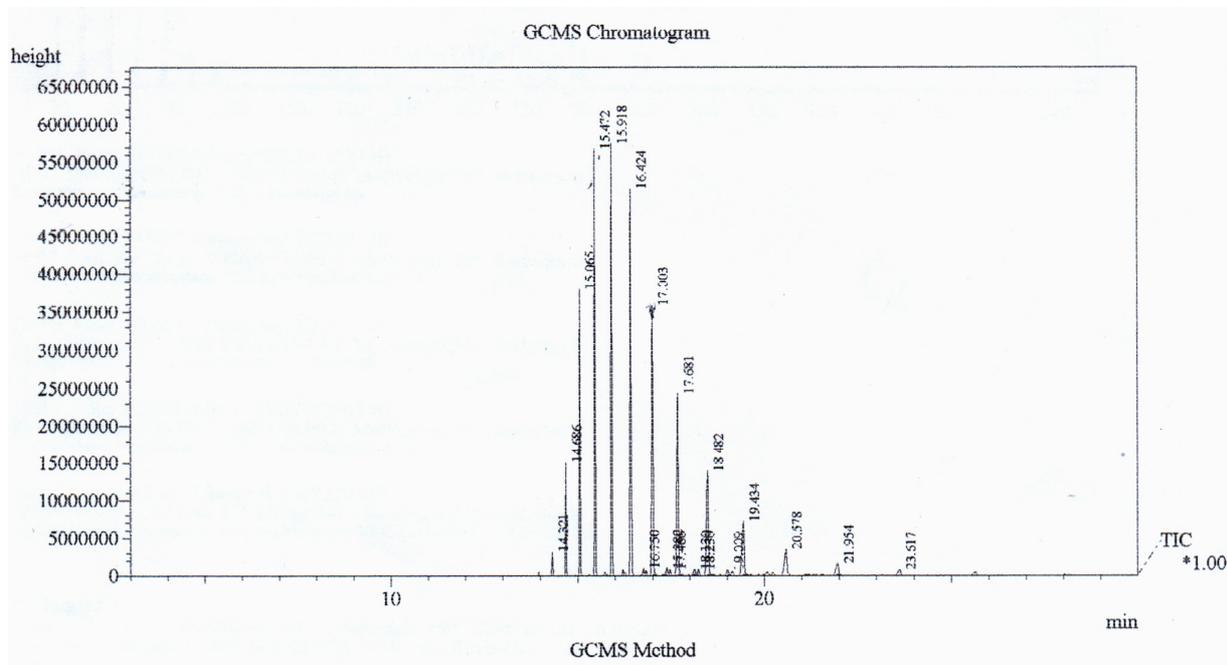


Figura A 2.1 – Catalisador de ferro industrial promovido com 20K e 5Cu. Temperatura 240°C e Pressão 20bar.

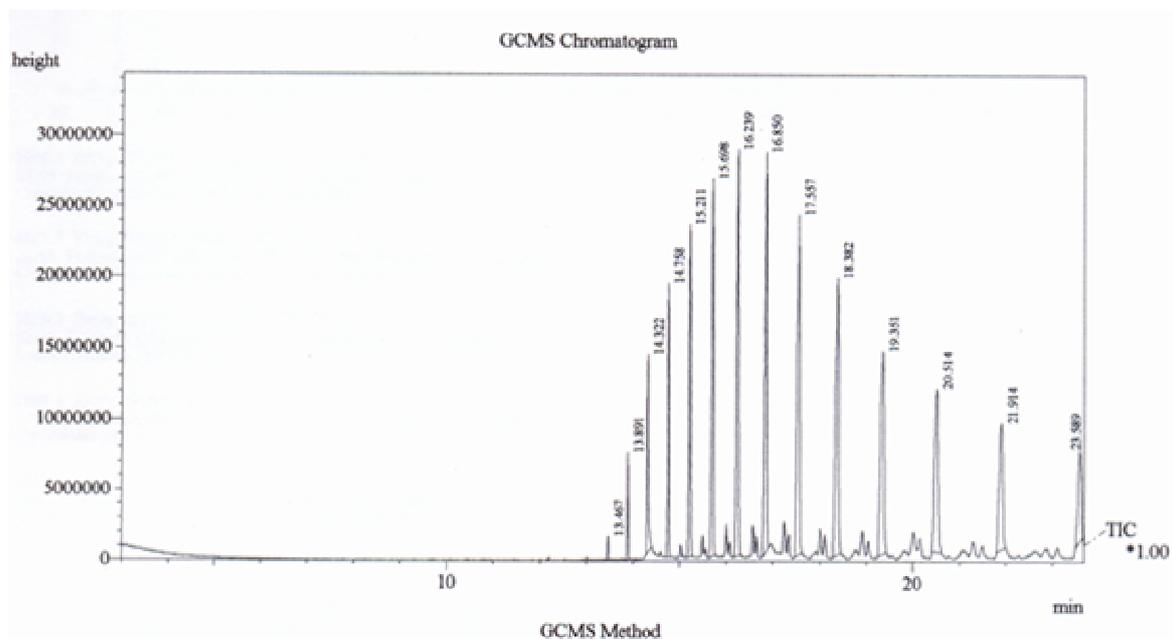


Figura A 2.2 – Catalisador de ferro industrial promovido com 20K e 5Cu. Temperatura 270°C e Pressão 20bar.

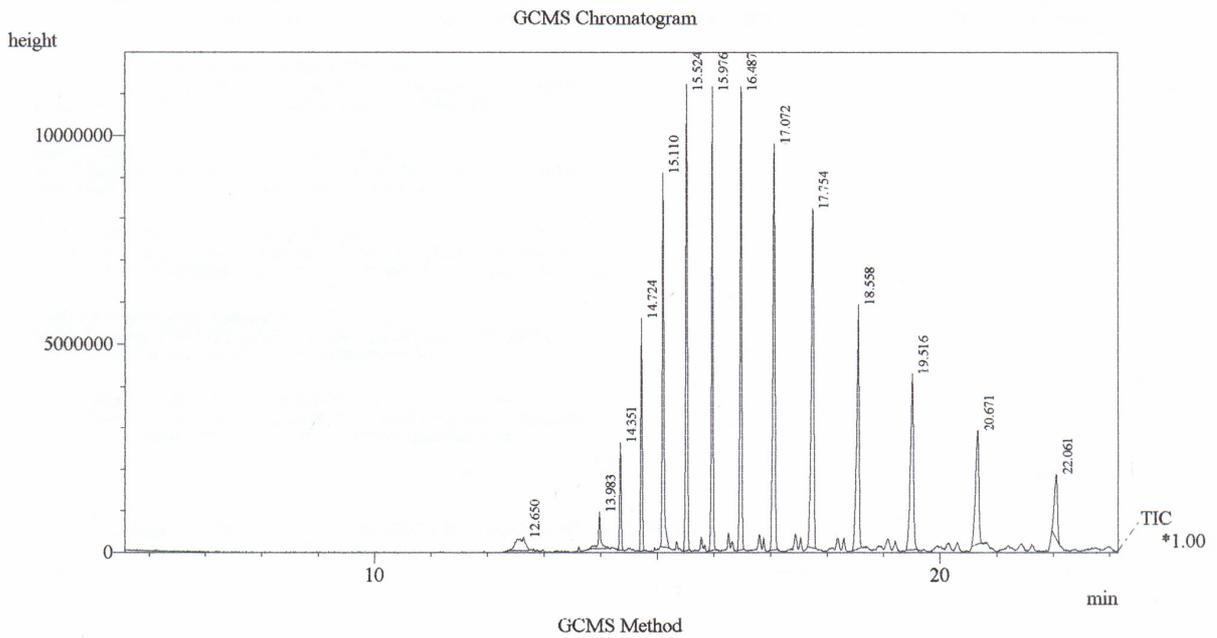


Figura A 2.3 – Catalisador de ferro industrial promovido com 20K e 5Cu. Temperatura 255°C e Pressão 25bar.

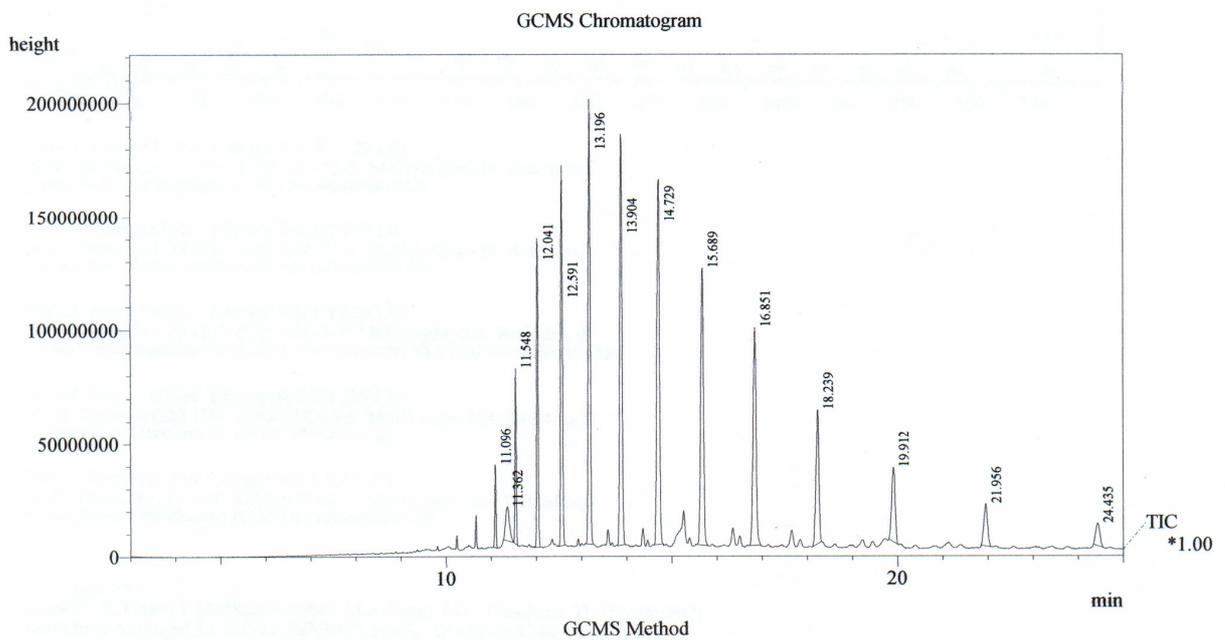


Figura A 2.4 – Catalisador de ferro industrial promovido com 20K e 5Cu. Temperatura 240°C e Pressão 30bar.

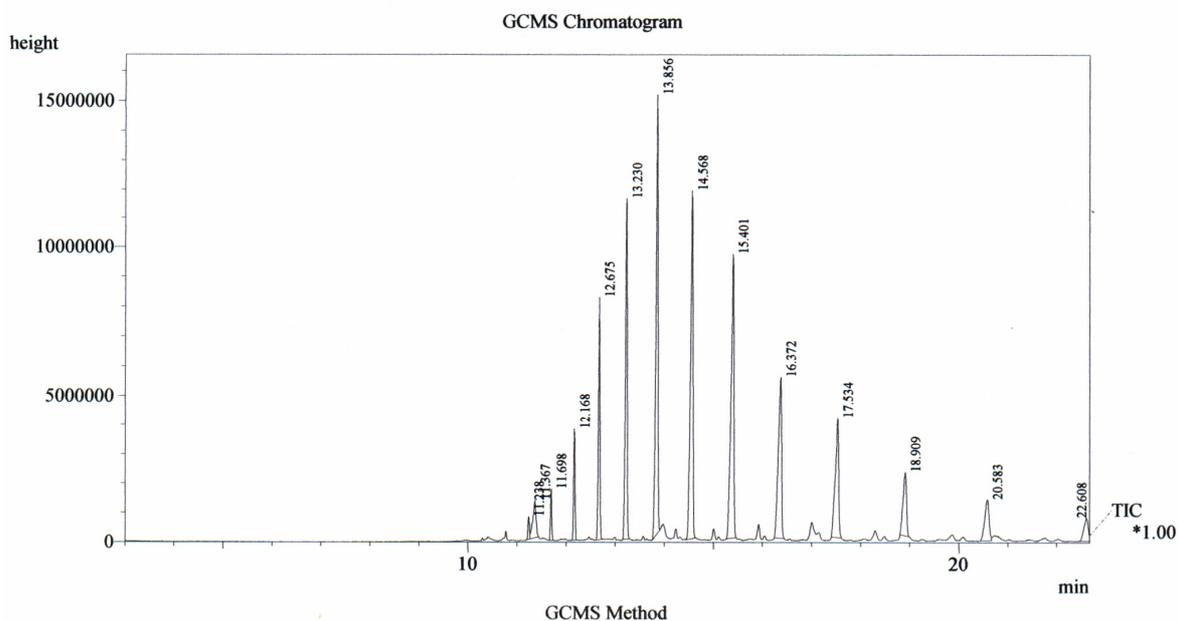


Figura A 2.5 – Catalisador de ferro industrial promovido com 20K e 5Cu. Temperatura 270°C e Pressão 30bar.

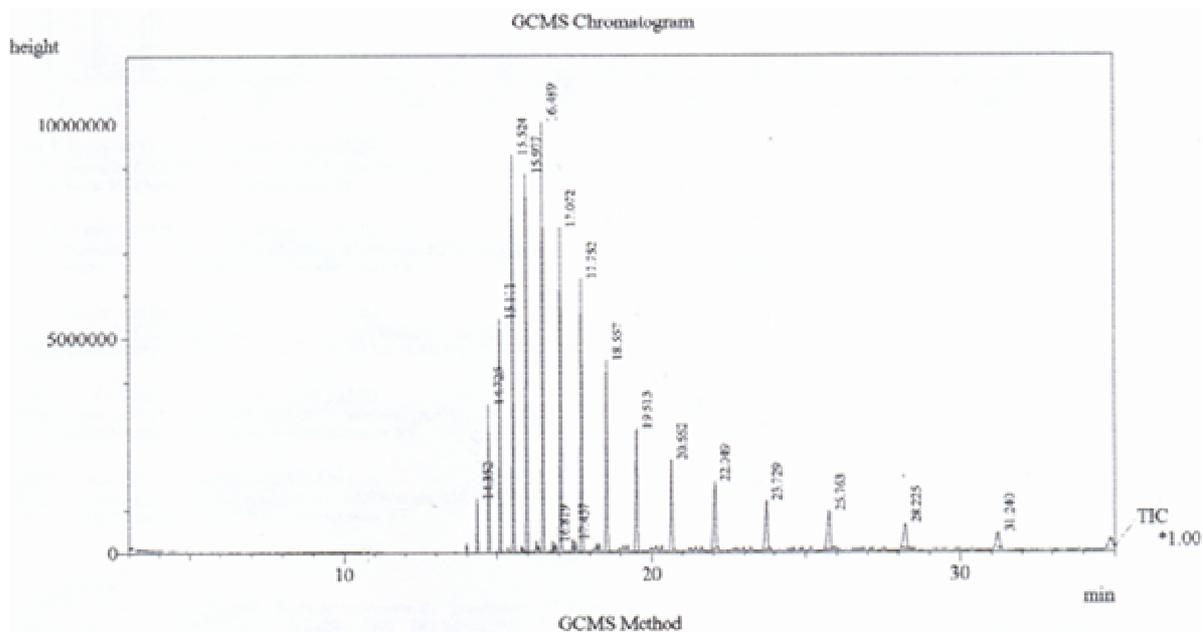


Figura A 2.6 – Cromatograma da parafina em condições de reação: Temperatura 255°C e Pressão 25bar (Teste em branco).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)