



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

Síntese de *Fischer-Tropsch* usando catalisadores do tipo perovskitas $\text{La}_y\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$

José Roberto de Souza

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Co-Orientador: Dr. Juan Alberto Chavez Ruiz

Natal / RN
Julho / 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

José Roberto de Souza

Síntese de *Fischer-Tropsch* usando catalisadores do tipo
perovskitas $\text{La}_y\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo e co-orientação do Dr. Juan Alberto Chavez Ruiz.

Natal / RN
Julho / 2010

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Souza, José Roberto de.

Síntese de *Fischer-Tropsch* usando catalisadores do tipo perovskitas
 $\text{La}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ / José Roberto de Souza. - Natal, 2010.
114 f.: il.

Orientador: Marcus Antônio de Freitas Melo.

Co-orientador: Juan Alberto Chavez Ruiz

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Gás Natural – Tese. 2. Hidrocarbonetos - Produção - Tese. 3. Gas To Liquid (GTL) – Tese. 4. Síntese de *Fischer-Tropsch* – Processo - Tese. 5. Olefinas - Tese. 6. Perovskitas – Tese. I. Melo, Marcus Antônio de Freitas. II. Ruiz, Juan Alberto Chavez. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 622.324.5 (043.2)

SOUZA, José Roberto de – Síntese de *Fischer-Tropsch* usando catalisadores do tipo perovskitas $\text{La}_y\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Marcus Antônio de Freitas Melo

Co-orientador: Juan Alberto Chavez Ruiz

RESUMO: A produção atual de 52 milhões $\text{m}^3\text{dia}^{-1}$ de gás natural e os grandes projetos para esta expansão vem estabelecendo novas fronteiras para a indústria nacional de petróleo e gás, sendo um dos maiores desafios a logística para o transporte do gás oriundo de campos *offshore*. Uma alternativa seria usar o gás natural para a produção de gasolina, diesel e/ou olefinas através da síntese de *Fischer-Tropsch*. No desenvolvimento deste trabalho foi investigado a produção de hidrocarbonetos via síntese de *Fischer-Tropsch* em um reator *slurry* mediante uso de catalisadores do tipo perovskita, $\text{La}_y\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$, onde y sofreu variação de 0 até 1 em base molar. A síntese dos catalisadores levou em consideração o estudo da influência do teor de lantânio e do suporte (Nb_2O_5) na atividade e seletividade da reação de *Fischer-Tropsch*, objetivando a produção de hidrocarbonetos. As conversões de H_2 foram sensivelmente influenciadas pela presença de fases existentes em cada amostra, assim como pelo suporte. Os resultados da cinética de produção de CO_2 sofreram grandes influências com a introdução do suporte em toda a série das amostras produzidas. Os catalisadores empregados permitiram a obtenção de cortes bem definidos de hidrocarbonetos na faixa de $\text{C}_1\text{-C}_6$ e $\text{C}_{17}\text{-C}_{28}$, sendo estes resultados claramente influenciados pelo suporte e pela variação do teor de lantânio. A maior relação olefina/parafina obtida foi de 1,8 para a perovskita com y igual a 0,8 na amostra não suportada, viabilizando o uso deste material na produção de olefinas.

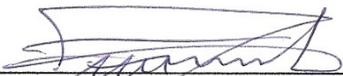
Palavras-chaves: GTL, *Fischer-Tropsch*, perovskitas, olefinas, gás natural.

José Roberto de Souza

SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH SOBRE PEROVSKITAS $\text{La}_y\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado em 30 de julho de 2010.



Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Orientador – UFRN



Dr. Juan Alberto Chavez Ruiz
Coorientador – CTGAS



Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos
Membro Externo – UFBA



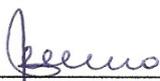
Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica
Membro Externo - UFPB



Prof. Dr. Antonio Osimar S. da Silva
Membro Externo - UFAL



Prof. Dr. Sebastião Ribeiro Ferreira
Membro Interno - UFRN



Prof. Dra. Dulce Maria de Araujo Melo
Membro Interno - UFRN

ABSTRACT: The current natural gas production of $52 \text{ Mm}^3\text{d}^{-1}$ and the large projects for its expansion has been setting new boundaries for the Brazilian industry of oil and gas. So far, one of the biggest challenges regards to the logistics for gas transportation from offshore fields. Therefore, the transformation of natural gas into gasoline, diesel and/or olefins via Fischer-Tropsch synthesis would be an alternative to this matter. In this work, the production of hydrocarbons by Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor was investigated and a perovskite-type catalyst ($\text{La}_y\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3 \pm \delta}$) was used with “y” varying from 0 to 1 on a molar basis. In addition, Nb_2O_5 support was also applied in order to observe the selectivity of the produced hydrocarbons by the Fischer-Tropsch process. It is shown that the hydrogen conversion was influenced by the support as well as the different phases of the samples. The kinetic results for the CO_2 production suffered great influence with the introduction of the Nb_2O_5 support throughout the series of samples studied. The catalysts allowed obtaining well-defined cuts of hydrocarbons in the range of $\text{C}_1\text{-C}_6$ and $\text{C}_{17}\text{-C}_{28}$, and these results were clearly influenced by the support and the lanthanum content. The higher olefin/paraffin ratio obtained was 1.8 when using a non-supported perovskite with y equal to 0.8. This would indicate the suitability of using this material for the production of olefins.

KEYWORDS: *GTL, Fischer-Tropsch, perovskite, olefins, natural gas*

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Núbia e à minha filha Yasmin, pelo tempo não dedicado a elas durante várias noites e fins de semana, em que me ocupei com este trabalho.

Aos meus pais Maria José e Josimar, aos meus irmãos, Jorge, Renato e Rosângela pelo constante carinho e incentivo.

Ao Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER, sem o qual este trabalho não teria sido possível, especialmente ao Diretor de Tecnologias Pedro Neto Nogueira Diogenes e aos Amigos do Laboratório de Processamento de Gás - LPG, Claudio, Leopoldo, Juan, Wendel, Balthar e José Carlos, pela amizade sincera, companheirismo, pelas conversas proveitosas que tivemos sobre os mais diferentes temas, por proporcionarem um ambiente favorável para o desenvolvimento deste projeto, enfim por me resgatarem sempre que necessário do mundo industrial para o acadêmico. Destaco também além da participação destes colaboradores, outros que já deixaram o LPG para exercerem suas atividades em novos estabelecimentos, Ismael, Ubiratan, Kalyanne, Juliana Chris e Daniele, pela participação, contribuição e apoio em distintas etapas deste trabalho.

Aos amigos do LABMAT-CTGAS-ER, Andréa, Angélica, Darlan, Francisco, Maxymme e Nagib, pela realização das análises de MEV, DRXs e EDXs e pela atenção especial sempre dispensada.

Ao Filipe do LABTAM-DQ-UFRN pelo refinamento dos resultados de difração de raios-X.

Aos Professores Doutores Gilson Medeiros, Sebastião Ferreira e a Profa. Dra. Dulce Melo, que prontamente aceitaram em participar da banca de Qualificação e por suas críticas construtivas no sentido de aprimorar e enriquecer este trabalho.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Marcus Melo, ao meu Co-Orientador, Dr. Juan Ruiz, ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, ao Prof. Dr. Silva Costa, a Profa. Dra. Dulce Melo, ao Prof. Dr. Afonso Avelino, ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone, ao Prof. Romualdo Vidal, ao Prof. Dr. Jackson Araujo, a Mazinha, a Medeiros, enfim, a todos os amigos do PPGEQ que, apesar de não figurarem aqui, agradeço a constante motivação e incentivo para a finalização deste trabalho.

Ao Gerente do Ativo de Produção do Mar - ATP-M, da UO-RNCE-Petrobras, José Wellington de Paiva, que durante sua gestão na Operação e Processamento de Fluidos-UTFP sempre me confiou as mais diversas missões, desafios e atividades motivadoras. Pela acessibilidade, pelos constantes feedbacks, pelos aconselhamentos pessoais e profissionais

para a melhoria contínua, pela sua simplicidade e clareza na explanação dos problemas e sempre disposto a transmitir seus conhecimentos técnicos e experiências de vida. Este foi meu verdadeiro coach.

Aos Engenheiros de Processamento da Operação e Processamento de Fluidos – OPF da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos – UTPF em Guamaré-RN, Bagdonas (atual Gerente de Operações em Caraguatatuba-SP), Fabrisio (atual Gerente de Operações da UTPF-RN), Max, Rui, Murilo, Daniel, Andressa, Auberan, Gilian, amigos de trabalho, sempre compartilhando o conhecimento e experiências vividas resultando na continuidade de minha formação profissional.

Aos amigos da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos: Supervisores do Tratamento: Alexandre, Erbio, Carlos Magno e Rogério; Supervisores do Processamento: Carlos Teixeira, Edmar, Evani, Franklin e Renato; aos Técnicos de Operação (Campo e Sala de Controle), a Claudio Cotia, a Ana Emília, a Jadna, aos amigos da Refinaria Potiguar Clara Camarão - RPCC, por proporcionarem um excelente e motivador ambiente de trabalho.

Aos meus grandes Amigos, Engenheiros e Parceiros na Joule Energy, Ubiratan e Nicholas, pela convivência fraternal, pela rica e intensa troca de experiências e atuações nos mais diversos projetos e prospecções no mundo dos negócios.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus mais sinceros agradecimentos.

"De nuestros miedos nacen nuestros corajes, y en nuestras dudas viven nuestras certezas. Los sueños anuncian otra realidad posible, y los delirios otra razón. En los extravíos nos esperan los hallazgos porque es preciso perderse para volver a encontrarse."

Eduardo Galeano

SUMÁRIO

1. Introdução	2
2. Revisão Bibliográfica	6
2.1. Indústria Petroquímica: um breve resumo	6
2.2. Gás Natural	6
2.3. Olefinas	7
2.3.1. Desenvolvimento Histórico da Química das olefinas	9
2.3.2. Obtenção de Olefinas	10
2.3.2.1. Craqueamento térmico de pesados	10
2.3.2.2. Desidrogenação catalítica	11
2.3.2.3. Cloração-dehidrocloração	11
2.3.2.4. Oligomerização de olefinas leves	11
2.3.3. Alguns aspectos econômicos das olefinas	13
2.4. Síntese de <i>Fischer-Tropsch</i>	15
2.4.1. Mecanismo da Síntese de <i>Fischer-Tropsch</i>	16
2.4.1.1. Mecanismo de carbeno	18
2.4.1.2. Mecanismo de Hidroxicarbeno	19
2.4.1.3. Mecanismo de inserção do monóxido de carbono	20
2.5. Uso de reatores do tipo slurry na síntese de <i>Fischer-Tropsch</i>	21
2.6. Catalisadores Utilizados na Síntese de FT e na obtenção de Olefinas	22
2.6.1. Catalisadores de Ferro Suportados	24
2.6.2. Catalisadores do tipo perovskitas	25
2.6.3. Síntese de Perovskitas através do método dos precursores poliméricos ou método <i>Pechini</i>	27
2.6.4. Pentóxido de nióbio – Nb ₂ O ₅	30
3. Metodologia	32
3.1. Síntese dos catalisadores	32
3.1.1. Materiais	32
3.1.2. Metodologia de síntese	33
3.1.2.1. Metodologia de síntese para os catalisadores não suportados	33
3.1.2.2. Metodologia de síntese para os catalisadores suportados	34
3.2. Caracterização dos catalisadores	35
3.2.1. Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (EDX)	35

3.2.2. Difração de Raios X (DRX)	35
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.2.4. Área Superficial (BET).....	36
3.2.5. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	36
3.3. Sistema Reacional.....	37
3.3.1. Carregamento e partida do reator <i>Fischer-Tropsch</i>	38
3.3.2. Seção de separação dos produtos.....	41
3.3.3. Análise dos produtos.....	42
3.3.4. Definição das condições dos testes de avaliação dos catalisadores.....	43
4. Resultados e discussão.....	46
4.1. Caracterização dos catalisadores	46
4.1.1. Composição Química.....	46
4.1.2. Difração de raio-X	47
4.1.3. Avaliação morfológica.....	52
4.1.4. Determinação das áreas superficiais através do método de BET	55
4.1.5. Redução com Temperatura Programada - TPR	56
4.2. Definição dos parâmetros reacionais	60
4.2.1. Definição da pressão de reação.....	60
4.2.2. Definição da temperatura de reação	61
4.2.3. Definição da velocidade espacial.....	62
4.2.4. Definição da relação H ₂ /CO	63
4.3. Avaliação dos testes catalíticos com as séries de perovskitas produzidas com e sem suporte	64
4.3.1. Conversão de H ₂ : Influência do teor de lantânio, do suporte e das fases presentes nas amostras.....	64
4.3.2. Algumas Relações entre a carga de alimentação do reator e produtos obtidos	68
4.3.3. Cinética na produção de CO ₂	69
4.3.4. Seletividade.....	71
4.3.5. Relação olefinas-parafinas	76
5. Conclusões.....	80
6. Sugestões para Futuros Trabalhos	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Mecanismo proposto para o processo SHOP.....	12
Figura 2.2 – Alfa-olefinas - usos	14
Figura 2.3 – Alfa-olefinas – demanda e preço.....	15
Figura 2.4 - Mecanismo da síntese de <i>Fischer-Tropsch</i>	17
Figura 2.5 - Mecanismo do carbeno	19
Figura 2.6 - Alterações na morfologia de magnetita durante reação de FT	21
Figura 2.7 – Estrutura ABO_3 de uma perovskita ideal	26
Figura 2.8 – Reações envolvidas no método <i>Pechini</i>	29
Figura 3.1 - Fluxograma simplificado para o preparo do catalisador.....	34
Figura 3.2 - Planta <i>Fischer-Tropsch</i>	37
Figura 3.3 - Representação esquemática do reator <i>slurry</i> usado na síntese de FT.....	39
Figura 3.4 – Sistema de controle e aquisição de dados da planta FT.....	40
Figura 3.5 - Detalhe do sistema de separação e amostragem de produtos.	41
Figura 3.6 - Sistema de análise para as reações FT.....	43
Figura 4.1 - DRX para a série de perovskitas sintetizadas.....	47
Figura 4.2 - Difração de raio-X para as perovskitas suportadas em pentóxido de nióbio.....	50
Figura 4.3 - Morfologia da amostra $Cu_{0,4}Fe_{0,6}O_3$	53
Figura 4.4 - Morfologia da amostra $Cu_{0,4}Fe_{0,6}O_3/Nb_2O_5$	53
Figura 4.5 - Morfologia da amostra $LaCu_{0,4}Fe_{0,6}O_3$	54
Figura 4.6 - Morfologia da amostra $LaCu_{0,4}Fe_{0,6}O_3/Nb_2O_5$	54
Figura 4.7 - Áreas para as perovskitas com e sem suporte.....	55
Figura 4.8 - Perfis de TPR para as perovskitas sintetizadas.....	56
Figura 4.9 - Perfis de TPR para as perovskitas sintetizadas suportadas em Nb_2O_5	58
Figura 4.10 - Consumo de hidrogênio durante redução das perovskitas.....	60
Figura 4.11 - Conversão de H_2 em função da quantidade de lantânio para as amostras com e sem suporte.....	65
Figura 4.12 - Influência das fases presentes na amostra na conversão de H_2	66
Figura 4.13 - Influência das fases presentes nas amostras suportadas na conversão de H_2	67
Figura 4.14 - HC e CO_2 formado por conversão de CO como função do conteúdo de lantânio para catalisadores suportados e não suportados.	68
Figura 4.15 – Cinética de produção de CO_2 durante testes catalíticos para a série de perovskitas não suportadas.	69

Figura 4.16 - Cinética de produção de CO ₂ durante testes catalíticos para a série de perovskitas suportadas em Nb ₂ O ₅	70
Figura 4.17 - Distribuição de produtos para amostras não suportadas.	71
Figura 4.18 - Distribuição de produtos para amostras suportadas em Nb ₂ O ₅	72
Figura 4.19 - Seletividade para hidrocarbonetos leves e pesados em função do teor de lantânio para perovskitas não suportadas.	73
Figura 4.20 - Seletividade para hidrocarbonetos leves e pesados em função do teor de lantânio para amostras suportadas em Nb ₂ O ₅	74
Figura 4.21 - Efeito da adição de lantânio na distribuição de produtos.	75
Figura 4.22 - Efeito da adição de lantânio nas perovskitas suportadas, sobre a distribuição de produtos.	75
Figura 4.23 - Relação olefina/parafina em função do teor de lantânio.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Produção de gás natural por estado.	2
Tabela 2.1 – Nomenclatura de algumas olefinas.	8
Tabela 2.2 – Alfa-olefinas: Algumas capacidades instaladas	14
Tabela 2.3 - Reações decorrentes da síntese de FT 16	16
Tabela 3.1 – Reagentes usados na síntese das perovskitas.	32
Tabela 3.2 - Condições de preparo de amostra sem suporte.	33
Tabela 3.3 - Condições de preparo de amostra suportadas em Nb ₂ O ₅	35
Tabela 3.4 – Composição teórica das perovskitas e técnicas de caracterização.	35
Tabela 3.5 – Padrões – gás de reforma.	42
Tabela 3.6 - Condições operacionais usadas na etapa de avaliação preliminar.	44
Tabela 4.1 - Composições teóricas e experimentais obtidas através de EDX para as perovskitas sintetizadas.	46
Tabela 4.2 - Parâmetros de rede e sistema cristalográfico para as perovskitas sintetizadas. ...	48
Tabela 4.3 - Tamanho do cristalito e cristalinidade das perovskitas sem suporte.	48
Tabela 4.4 - Identificação de fases das amostras sintetizadas.	49
Tabela 4.5 - Parâmetros de rede e sistema cristalográfico para as perovskitas suportadas em Nb ₂ O ₅	50
Tabela 4.6 – Efeito do Nb ₂ O ₅ no tamanho do cristalito e cristalinidade das perovskitas suportadas.	51
Tabela 4.7 - Identificação de fases para as perovskitas suportadas em Nb ₂ O ₅	52
Tabela 4.8 - Eventos ocorridos na redução da série de perovskitas sintetizadas.	57
Tabela 4.9 - Eventos ocorridos na redução da série de perovskitas sintetizadas suportadas em Nb ₂ O ₅	59
Tabela 4.10 - Parâmetros obtidos com a variação de pressão.	60
Tabela 4.11 - Parâmetros obtidos com a variação da temperatura 62	62
Tabela 4.12 - Parâmetros obtidos com a variação da Velocidade Espacial de Reação.	63
Tabela 4.13 - Parâmetros obtidos com a variação da razão H ₂ /CO.	64
Tabela 4.14 - Atividade e seletividade obtidas para a reação de FT a 340 °C e 20 bar para os catalisadores não suportados.	77
Tabela 4.15 - Atividade e seletividade obtidas para a reação de FT a 340 °C e 20 bar para os catalisadores suportados em Nb ₂ O ₅	78

NOMENCLATURA

SIGLA	DEFINIÇÃO
bb1	Barril
Boe	Barris de óleo equivalente
CLP	Controlador lógico programável
CTGAS-ER	Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis
FC	Flow control - válvula controladora de fluxo
FT	Fischer-Tropsch
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GTL	Gas to liquid
HV	Hand valve - válvula manual
HT	Heater Trace – fita de aquecimento
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LPG	Laboratório de Processamento de Gás
MCM	Mobil Composition of Matter - nome dado a uma série de materiais mesoporosos sintetizados pela Mobil em 1992.
Offshore	Localizado ou operado no mar
Onshore	Localizado ou operado em terra
PT	Transmissor de pressão
PIT	Transmissor indicador de pressão
SCMM	Material mesoporoso de silicato cristalino com poros uniformes
SMSI	Strong Metal-Support Interaction - forte interação metal–suporte
SPE	Society of Petroleum Engineers
tag	Identificador
TOF	Frequência de reação
Tcf	Trilhões de pés cúbicos
TI	Indicador de temperatura
TPD	Dessorção à temperatura programada
TPO	Oxidação à temperatura programada

SIGLA	DEFINIÇÃO
TPR	Redução à temperatura programada
TT	Transmissor de temperatura
WGS	<i>Water gas shift</i> – reação de deslocamento de água
ZR1	Zona de redução 1
ZR2	Zona de redução 2

LETRAS ALFABÉTICAS

SIMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE - SI
a	Área específica	m ² kg ⁻¹
C _n	Número de cordenação	-
D _o	Energia de dissociação	kJmol ⁻¹
H _f	Entalpia de formação	kJmol ⁻¹
H _s	Energia de sublimação	kJmol ⁻¹
n	Número de carbono	-
q	Fluxo	ml min ⁻¹
R	Radical	-
T	Temperatura	°C
W _n	Fração mássica	-
y	Quantidade molar de lantânio inserida na estrutura	mol

SUBSCRITOS

SIMBOLO	DESCRIÇÃO
i	Inicial
f	Final
s	Sublimação
n	Número de elementos

LETRAS GREGAS

SIMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE - SI
α	Probabilidade de propagação da cadeia	%
β	Taxa de aquecimento	$^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$
δ	Mol	
Δ	Energia	J

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Em 2008, as reservas provadas mundiais de gás natural somaram 185,1 trilhões m³ (ANP, 2009), entretanto mais de 75 % destas reservas são de difícil acesso por estarem situadas em regiões remotas, onde a construção de gasodutos torna-se inviável. No Brasil, as reservas provadas de gás natural, totalizaram 364 bilhões m³ em 2008 e devem sofrer grandes incrementos caso confirmadas as estimativas das recentes descobertas na região do pré-sal (ANP, 2009).

A produção mundial de gás natural alcançou em 2008, 3,1 trilhões m³, apresentando um aumento de 4,1% em relação ao ano de 2007. O Brasil, com uma produção de 15,5 bilhões m³, registrou um crescimento de 22% comparativamente a 2007 (ANP, 2009).

Na Tabela 1.1 são apresentados dados do mês de maio deste ano onde é possível verificar uma produção de gás natural dos campos nacionais de 52 milhões e 760 mil m³/dia (PETROBRAS, 2010).

Tabela 1.1 - Produção de gás natural por estado.

Estado	Gás natural (mil m ³ dia ⁻¹)		
	Terra	Mar	Total
Rio de Janeiro	-	25.963	25.963
Espirito Santo	150	4.428	4.578
Amazonas	10.051	-	10.051
Bahia	2.745	1.899	4.644
Rio Grande do Norte	788	795	1.583
Sergipe	264	2.724	2.988
Alagoas	1.624	326	1.950
São Paulo	-	743	743
Ceará	1	140	141
Paraná (xisto)	119	-	119
Total	15.742	37.018	52.760

Fonte: Elaboração própria com base em (PETROBRAS, 2010).

Estima-se que o pré-sal seja capaz de produzir cerca de 190 a 200 milhões de metros cúbicos de gás por dia, o que representa quatro vezes o volume atual do país. Previa-se, inicialmente, que o gás do pré-sal seria quase todo exportado, tamanha era a necessidade de alguns países, sobretudo Estados Unidos, pelo insumo. No Brasil, cuja matriz energética

pouco utiliza o gás (ele representa apenas 8%), a demanda interna seria mínima. O volume maior, portanto, iria direto para os clientes internacionais. O problema é que os Estados Unidos, cuja reserva de gás convencional não duraria sete anos, descobriram o gás de xisto. O novo gás aumentou o estoque, estendeu o abastecimento da nação por mais uns 50 anos e ainda poderá ser exportado para vários países da Europa, que andavam reféns dos preços do gás convencional russo (OLIVEIRA, 2010). Este cenário, aliado às recomendações ambientais para a redução da queima do gás residual nas refinarias aponta para a busca de alternativas para agregar valor a este gás.

A utilização das reservas brasileiras de gás natural está sendo um ponto de grande interesse estratégico para o Governo e para a Petrobras, que pretendem aumentar a participação do gás natural em nossa matriz energética.

Algumas alternativas para o uso do gás natural devem ser consideradas, incluindo sua utilização direta como matéria prima para produção de produtos de maior valor agregado como combustíveis líquidos e/ou produtos petroquímicos. Dentro deste contexto, o gás natural pode ser utilizado para a produção de gasolina, diesel e olefinas através da síntese de *Fischer-Tropsch* (FT).

A síntese de *Fischer-Tropsch* é um processo em que gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) é convertido em uma mistura multicomponente de hidrocarbonetos lineares, ramificados e produtos oxigenados. Dentre estes compostos destacam-se os alcenos, principalmente aqueles com a dupla ligação presente no carbono alfa, denominados de alfa-olefinas. As alfa-olefinas possuem um amplo leque de aplicações, tendo uso destacado nas indústrias de polímeros, surfactantes e detergentes. Estes compostos também são largamente empregados na indústria de lubrificantes para obtenção de óleos pesados sintéticos de alto valor agregado e como insumo petroquímico.

Atualmente, a maior parte da produção de alfa-olefinas tem o etileno como matéria-prima. Este produto se obtém a partir do petróleo, sendo necessários tratamentos severos para a remoção de contaminantes, onerando o processo. Uma alternativa a este processo seria sintetizar as alfa-olefinas empregando o gás natural, insumo bem mais “limpo” que o carvão mineral e o petróleo. Partindo do gás natural, a síntese de FT produz hidrocarbonetos isentos de compostos contendo enxofre, nitrogênio, aromáticos e metais pesados. Esta rota, além de agregar valor ao gás natural poderá viabilizar a produção do gás a partir das grandes reservas, principalmente as localizadas em regiões de difícil acesso.

Atualmente a operação comercial de plantas *Fischer-Tropsch*, tem como principais representantes duas companhias, são elas: Sasol na África do Sul, com capacidade total de 125.000 bbl^d⁻¹ e Shell na Malásia, com capacidade de 12.500 bbl^d⁻¹. O crescente interesse pela síntese de *Fischer-Tropsch* está relacionado principalmente aos seguintes aspectos: recentes descobertas de grandes reservas de gás, a localização geográfica destas reservas, a demanda por combustíveis limpos e a redução na emissão de CO₂.

Diante do contexto citado anteriormente, buscamos neste trabalho desenvolver e avaliar catalisadores à base de ferro para obtenção de olefinas a partir de gás de síntese (CO + H₂), na reação de *Fischer-Tropsch* em um reator *slurry*.

Avaliamos a influência do suporte e do teor metálico no preparo dos catalisadores, assim como, alguns parâmetros de processo que contribuem para uma adequada distribuição de produtos olefinicos (pressão, temperatura, velocidade espacial, etc.).

Os catalisadores do tipo perovskitas foram escolhidas devido às seguintes propriedades reportadas na literatura: elevada atividade, elevada estabilidade térmica, possibilidade de redução parcial de seus cátions, possibilidade de boa distribuição metálica em sua estrutura e uso em reações de conversão de gás de síntese.

No capítulo II, abordamos alguns aspectos teóricos inerentes às olefinas e a síntese de *Fischer-Tropsch*, assim como os catalisadores empregados na síntese de FT e catalisadores do tipo perovskitas.

No capítulo III, discutimos os materiais usados na síntese dos catalisadores, a metodologia de síntese, as técnicas de caracterização, o sistema reacional, os procedimentos operacionais, a análise dos produtos e a escolha dos parâmetros de processo que foram usados na condução dos ensaios.

No capítulo IV, apresentamos e discutimos os resultados obtidos durante a síntese e avaliação dos catalisadores e no capítulo V, as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, abordaremos alguns dos aspectos teóricos relacionados ao trabalho para facilitar seu entendimento.

2.1. Indústria Petroquímica: um breve resumo

A indústria petroquímica está baseada em três tipos principais de intermediários que são derivados de insumos básicos. Estes intermediários são as olefinas na faixa de C₂-C₄, os aromáticos na faixa de C₆-C₈ e o gás de síntese (H₂ + CO) (IWASAKI, REINIKAINEN, *et al.*, 1998). Enquanto os insumos básicos são aqueles que não estão sujeitos a alterações químicas após serem recuperados - como o gás natural e o petróleo, que são os insumos básicos para a manufatura de petroquímicos, os insumos secundários, ou intermediários, são obtidos do gás natural e petróleo através de diferentes processos. Estes intermediários podem ser hidrocarbonetos leves, como o metano e/ou etano, ou pesados como nafta ou gasóleo, frações estas com distintos pontos de ebulição.

2.2. Gás Natural

O gás natural não processado é uma mistura de hidrocarbonetos leves, composto principalmente de metano e de alguns hidrocarbonetos de maior peso molecular (C₂ a C₆), acompanhados de outros componentes não hidrocarbônicos. Os constituintes não hidrocarbônicos variam de acordo com o local de origem. Os mais comuns são o gás sulfídrico e o dióxido de carbono. Outros são inertes, como o nitrogênio, hélio e argônio. Alguns reservatórios de gás natural contêm grande quantidade de hélio, viabilizando a comercialização deste último.

O gás natural pode ser classificado em gás não associado ou “livre” e gás associado. É classificado como não associado quando produzido em poços com pouco petróleo. Quando a sua produção é realizada em poços com predominância de óleo, onde pode estar dissolvido no petróleo ou acumulado na forma de uma capa de gás, ele é classificado como gás associado. Neste caso, a sua produção está “associada” à produção do petróleo (THOMAS, TRIGGIA, *et al.*, 2001).

O gás natural, antes de ser disponibilizado para uso é submetido a tratamento para a remoção de H₂S, de umidade e demais impurezas. Além disto, os componentes mais pesados, como o propano e o butano são separados da corrente de gás natural para serem usados como combustíveis e/ou insumos petroquímicos. Por exemplo, etano, pode ser separado e empregado para a síntese do etileno. Propano e butano são recuperados e comercializados como gás liquefeito de petróleo (GLP).

2.3. Olefinas

Olefinas são hidrocarbonetos alifáticos contendo pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. Quando esta dupla ligação está no carbono de número 1 (um) da cadeia, ou carbono alfa, estes hidrocarbonetos recebem a denominação de alfa-olefinas. Informações sobre a fórmula química e a sua nomenclatura são apresentadas na Tabela 2.1.

Quando as olefinas reagem com halogênios, formam líquidos oleosos, sendo esta propriedade responsável pela origem do nome olefinas (*gaz oléfiant*, gás formador de óleo). (ULLMANN, 2002).

As olefinas mais importantes usadas na obtenção de produtos petroquímicos são o etileno, o propileno, o butileno e o isopreno. Estas olefinas geralmente são co-produzidas através do craqueamento do etano, do GLP, de frações líquidas de petróleo e resíduos. As olefinas são caracterizadas por sua alta reatividade comparada aos hidrocarbonetos parafínicos. Elas podem facilmente reagir com água, oxigênio ou HCl para formar produtos de maior valor agregado. As olefinas também podem reagir entre si para produzir importantes polímeros como o polietileno e o polipropileno.

A química das olefinas é “dominada” pela sua reativa dupla ligação. A maioria das reações ocorre por meio de um mecanismo eletrofílico via íons carbônio. A Hidrohalogenação geralmente segue a regra de Markovnikov resultando em um produto contendo halogênio ligado ao carbono secundário. A adição de ácido sulfúrico às olefinas favorece a formação de alquil-sulfatos, que podem ser hidrolisados a álcoois.

Tabela 2.1 – Nomenclatura de algumas olefinas.

Fórmula Química	Número de C na cadeia	Nome IUPAC	Nome usual
$CH_2 = CH_2$	2	Eteno	Etileno
$CH_2 = CH - CH_3$	3	1-Propeno	Propileno; metil-etileno
$CH_2 = CH - (CH_2) - CH_3$	4	1-Buteno	Butileno; etil-etileno
$CH_2 = CH - (CH_2)_2 - CH_3$	5	1-Penteno	Pentileno; Propil-etileno
$CH_2 = CH - (CH_2)_3 - CH_3$	6	1-Hexeno	α -n-Hexileno
$CH_2 = CH - (CH_2)_4 - CH_3$	7	1-Hepteno	α -n-Heptileno
$CH_2 = CH - (CH_2)_5 - CH_3$	8	1-Octeno	α -n-Octileno;
$CH_2 = CH - (CH_2)_{13} - CH_3$	16	1-Hexadeceno	α -n-Hexadecileno
$CH_2 = CH - (CH_2)_{14} - CH_3$	17	1-Heptadeceno	α -n-Heptadeceno
$CH_2 = CH - (CH_2)_{16} - CH_3$	19	1-Nonadeceno	α -n-Nonadeceno
$CH_2 = CH - (CH_2)_{17} - CH_3$	20	1-Eicoseno	-
$CH_2 = CH - (CH_2)_{19} - CH_3$	22	1-Docoseno	-
$CH_2 = CH - (CH_2)_{21} - CH_3$	24	1-Tetracoseno	-
$CH_2 = CH - (CH_2)_{23} - CH_3$	26	1-Hexacoseno	-
$CH_2 = CH - (CH_2)_{25} - CH_3$	28	1-Octacoseno	-
$CH_2 = CH - (CH_2)_{27} - CH_3$	30	1-Triaconteno	-

Sob condições normais, as olefinas do etileno até os butenos são gasosas; dos pentenos até o 1-octadeceno são líquidas e do 1-eicoseno em diante são sólidas. Suas transições de fase não diferem significativamente dos correspondentes hidrocarbonetos saturados. A massa específica das olefinas varia de 0,63 até 0,70 gcm⁻³, somente um pouco maior que a faixa dos alcanos correspondentes. Os calores de combustão dos alcenos e dos correspondentes alcanos também são praticamente idênticos. As olefinas tem baixa solubilidade em água ou são insolúveis, elas se dissolvem bem na maioria dos solventes orgânicos, por exemplo, álcoois, éteres e hidrocarbonetos aromáticos.

2.3.1. Desenvolvimento Histórico da Química das olefinas

O desenvolvimento histórico da química das olefinas está intrinsecamente relacionado ao desenvolvimento do campo petroquímico. Este por sua vez, teve como um dos principais fatores, a popularização dos veículos automotivos nos EUA durante as décadas de 20 e 30. Henry Ford, através da produção de veículos em série favoreceu o consumo de petróleo para a produção de gasolina, que por sua vez pôde ser fornecida a preços baixos devido a grandes descobertas na época. A separação de cortes do petróleo para a obtenção de gasolina deixava as refinarias com quantidades cada vez maiores de frações de alto ponto de ebulição. O craqueamento térmico, por sua vez, fornecia gasolina adicional, mas gerava hidrocarbonetos gasosos. Estes foram inicialmente queimados, servindo como combustível durante o refino, entretanto seu constante incremento fomentou o desenvolvimento de processos químicos para seu uso, principalmente na indústria petrolífera dos EUA. Subsequentemente, o uso de gás úmido - contendo etano, propano etc. – como suprimento, despertou grande interesse, particularmente quanto ao uso de etano como precursor do etileno. Como resultado a produção de organo-químicos nos EUA oriunda destas fontes saltou de algumas centenas de toneladas em 1925 para um milhão de toneladas em 1940.

Após a II Guerra Mundial, a química do piche e do acetileno havia dominado a cena - particularmente na Alemanha – e tinha gerado um amplo espectro de solventes, usados para fabricação de tintas, elastômeros, termoplásticos e fibras sintéticas (WEISSERMEL e ARPE, 1997). A expansão para uma produção em massa foi, entretanto, somente possível, com o avanço da química das olefinas associado ao desenvolvimento de métodos industriais para o processamento de olefinas e polimerização.

Em 1950 as olefinas tiveram importante destaque no campo industrial, sendo amplamente obtidas via craqueamento térmico de gás natural úmido e frações de petróleo, deslocando a rota do acetileno, na época o *commodity* químico dominante. Neste mesmo período, o eteno (etileno), o propeno, o 1,3-butadieno e o isopreno (2-metil-1,3-butadieno) despontavam como insumos para a fabricação de polímeros sintéticos (ULLMANN, 2002).

2.3.2. Obtenção de Olefinas

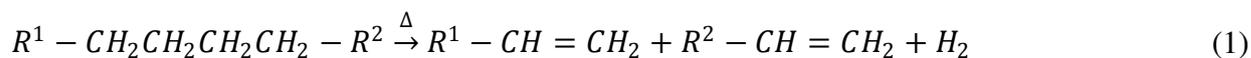
Antes de 1970, alfa-olefinas lineares eram obtidas através do craqueamento térmico de hidrocarbonetos de alto peso molecular em escala industrial. Atualmente, a maior parte da produção de alfa-olefinas tem o etileno como matéria prima. Este produto se obtém a partir do petróleo e também a partir do gás natural úmido na etapa de fracionamento (WEISSERMEL e ARPE, 1997).

Geralmente, as olefinas obtidas através do petróleo necessitam de tratamentos severos para remover substâncias presentes no produto (compostos sulfurosos e aromáticos), sendo esta rota de grande gasto energético. Os métodos que levam em conta a obtenção de olefinas a partir de parafinas, por sua vez, apresentam uma série de desvantagem quando o óleo de onde se obtém as olefinas apresenta cadeias pequenas de parafinas.

As principais rotas para obtenção de olefinas são: oligomerização do etileno e síntese de *Fischer-Tropsch* seguida da purificação dos produtos. A rota via síntese de *Fischer-Tropsch*, geralmente faz uso de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), proveniente da reforma do gás natural. O CO reage com o H_2 para formar uma distribuição de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos. Os hidrocarbonetos parafínicos são usados como combustíveis sintéticos, em substituição à gasolina e ao diesel. As olefinas, por sua vez, apresentam um amplo leque de aplicações, sendo que seu grande mercado encontra-se nas indústrias de polímeros, surfactantes e detergentes, além de serem usadas na indústria de lubrificantes para se obter óleos pesados sintéticos de alto valor agregado.

2.3.2.1. Craqueamento térmico de pesados

O craqueamento térmico de longas cadeias de alcanos fornece diversas alfa-olefinas. Este processo envolve um mecanismo radicalar. A quebra da ligação C-C libera um radical carbônico, que é convertido em olefina pela perda de um átomo de hidrogênio. A Equação (1), onde R^1 e R^2 representam radicais, mostra este processo.



2.3.2.2. Desidrogenação catalítica

A desidrogenação catalítica de parafinas permite a obtenção de olefinas com o mesmo número de átomos de carbono que a carga do processo. Entretanto a dupla ligação ocorrerá em localização randômica na cadeia. Termodinamicamente esta reação não é economicamente viável, devido a energia requerida para a quebra da ligação C-H (365 kJmol^{-1}) ser significativamente maior que o valor necessário para quebrar a ligação C-C (245 kJmol^{-1}). O craqueamento de longas cadeias de hidrocarbonetos é, portanto, favorecido sobre a desidrogenação. O uso de catalisador, por outro lado, facilita a desidrogenação de parafinas lineares a olefinas lineares. O processo industrial mais importante é o PACOL (*paraffin catalyst olefin*) da *Universal Oil Products* (UOP). A reação ocorre em torno de $450\text{-}510 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0,3 \text{ MPa}$. O catalisador é a base de platina, suportado em alumina ($0,8 \text{ \% wt}$) e ativado por adição de lítio, arsênio ou germânio (ULLMANN, 2002).

2.3.2.3. Cloração-dehidrocloração

Outro método para produzir olefinas lineares a partir de parafinas consiste na cloração de parafinas a cloroalcanos, seguido pela eliminação catalítica do ácido clorídrico. A cloração ocorre continuamente em fase líquida a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, estando a conversão limitada a 30 \% para evitar a formação excessiva de di-clorados. A desidrocloração de parafinas cloradas ocorre na presença de catalisadores à base de ferro a $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.2.4. Oligomerização de olefinas leves

Existem sete processos comerciais relacionados a oligomerização do etileno para obtenção de alfa-olefinas, sendo que cinco destes produzem amplo leque destes compostos. São eles: *Ethyl Corporation* (Ineos) *Process*, *Gulf* (Chevron Phillips Chemical Company), Shell Oil Company SHOP process, Idemitsu Petrochemical Process e o SABIC-Linde α -Sablin Process (WIKIPEDIA, 2010).

O mais recente processo comercial para a produção de alfa-olefinas é o SABIC-Linde α -Sablin Process, comercializado pela SABIC na Arábia Saudita. Este processo, de

oligomerização do etileno a baixa pressão é realizado sobre catalisador heterogêneo em reator do tipo *slurry*. Obtêm-se olefinas na faixa de C_4 - C_{20+} .

No *Gulf Oil Process*, determinada quantidade de catalisador trietil-alumínio é usado para as etapas de crescimento da cadeia e reações de eliminação. A reação ocorre em temperaturas menores que 200 °C e a 25 MPa. Os produtos obtidos são olefinas lineares em proporções descritas pela distribuição de *Anderson-Schulz-Flory* que será vista adiante.

No *Ethyl Process*, o etileno é oligomerizado usando trietil-alumínio como catalisador, semelhante ao Processo Gulf. Os produtos são frações contendo C_4 , C_6 - C_{10} e C_{12} - C_{18} .

No *Shell Higher Olefin Process* - SHOP a produção de alfa-olefinas lineares ocorre através da oligomerização do eteno e da metátese de olefinas. O processo permite a obtenção comercial de frações de olefinas na faixa de C_6 a C_{18} . A fração restante de olefinas leves e pesadas sofre reação de isomerização, principalmente na dupla ligação seguida de metátese, que causa a quebra da dupla ligação formando olefinas de menor peso molecular. O processo foi comercializado em 1977 pela Royal Dutch Shell e em 1993 a capacidade de produção anual era de 10 milhões de toneladas. (WIKIPEDIA, 2010).

Na Figura 2.1 é apresentada uma proposta de mecanismo para esta reação.

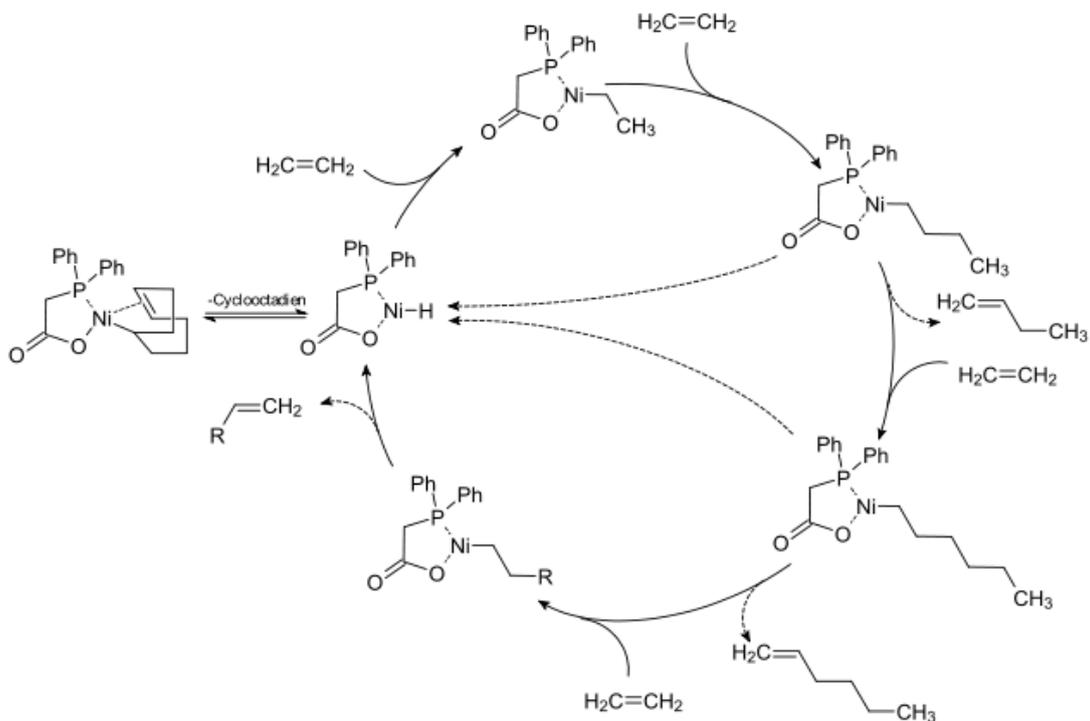


Figura 2.1 - Mecanismo proposto para o processo SHOP. (WIKIPEDIA, 2010)

A reação ocorre em fase líquida usando catalisador de níquel e envolve a combinação de três diferentes reações: oligomerização, isomerização e metátese. Esta integração entre crescimento e encurtamento das cadeias tornam o processo SHOP bastante flexível. Enquanto praticamente todos os outros processos para a obtenção de olefinas possuem limitações no controle sobre a distribuição do produto, o processo SHOP permite obter praticamente todos os cortes desejados.

No *Exxon Processo* o etileno é convertido em olefinas de alto peso molecular em presença de um catalisador que usa metal de transição e uma solução de cloreto de alquil alumínio. O processo fornece alfa-olefinas lineares na faixa de C_4 - C_{100} , sendo útil para a produção de graxas de elevado ponto de ebulição, isto é, olefinas maiores que C_{20} .

2.3.3. Alguns aspectos econômicos das olefinas

O mercado para as olefinas leves será conduzido principalmente pela demanda de economias em desenvolvimento, como as da China, da Índia e do Brasil. Historicamente, América do Norte tem o maior mercado para olefinas leves, mas este vem sendo ultrapassado pelo mercado da região da Ásia que atualmente representam 34 % da demanda global. Durante o mesmo período, a demanda de mercados tradicionais como os Estados Unidos, Leste Europeu e Japão ou estão estagnados ou permanecem em declínio. O tamanho do mercado global das olefinas em 2008 ficou em 178,61 milhões de toneladas e a expectativa para 2020 é de 267,92 milhões de toneladas. (MARKET RESEARCH REPORTS, 2010).

Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas capacidades instaladas para a produção de alfa-olefinas e suas respectivas empresas. Um levantamento divulgou o crescimento histórico de 1999 – 2004 (1,5 % ao ano) e fez projeções de incremento da ordem de 2,0 % ao ano (MARKET RESEARCH REPORTS, 2010).

Tabela 2.2 – Alfa-olefinas: Algumas capacidades instaladas (OLEFINSCAN, 2009).

Companhia	Capacidade (milhões de toneladas ano)
BASF, Ludwigshafen-Alemanha	220
TOTAL/SOLVAY, Feyzin-França	250
REPSOL/Puertollano-Espanha	250
Naphtachimie/Lavera-França	745
Sasol, Lake Charles-EUA	920
SABIC, Wilton-UK	392
Total	2777

O refino do hidrocarboneto C₄ é “dominado” pela química do 1-buteno. Apesar do baixo conteúdo de iso-buteno, a purificação do 1-buteno como co-monômero para a produção de polímeros ainda requer da etapa de esterificação. O C₅ é o hidrocarboneto mais pesado que quase não tem oxigenados associado a ele. A produção e a distribuição forma principalmente 1-penteno, que pode ser recuperado para uso como co-monômero. (STENYNBERG e DRY, 2004).

Na Figura 2.2, são apresentados alguns usos para as olefinas com seus respectivos percentuais de contribuição. Percebe-se que os principais usos estão relacionados à produção do monômero polietileno (PE) e a produção de detergentes.

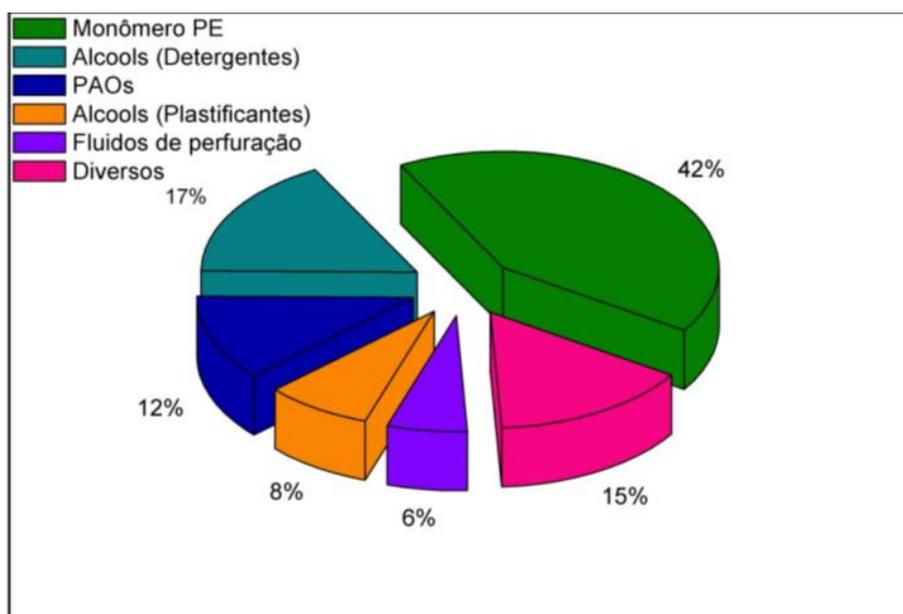


Figura 2.2 – Alfa-olefinas - usos (Olefin Market, 2005)

Na Figura 2.3 é apresentada a demanda e o preço para algumas alfa-olefinas, como o polietileno (PE) e as polialfaolefinas (PAO) no período de 1998 – 2004. A demanda é igual a produção mais a importação e os dados comerciais referem-se as frações compreendidas entre C₆-C₃₀, excluindo as frações C₄.

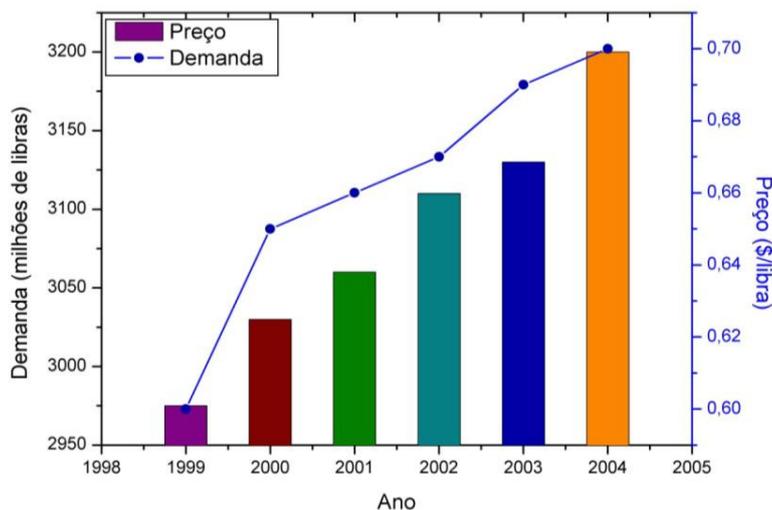


Figura 2.3 – Alfa-olefinas – demanda e preço (Olefin Market, 2005)

2.4. Síntese de *Fischer-Tropsch*

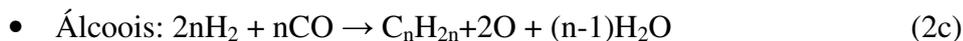
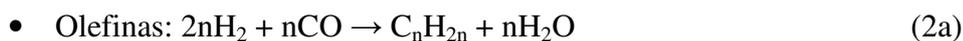
No início de 1920, Franz Fischer e Hans Tropsch descobriram que hidrocarbonetos líquidos podiam ser produzidos sob condições específicas a partir de uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) em presença de um catalisador. Este processo ficou conhecido como síntese de *Fischer-Tropsch*. O desenvolvimento da síntese de FT ocorreu mais por razões estratégicas do que econômicas na Alemanha durante a segunda guerra mundial e na África do Sul durante o regime do *apartheid*.

É crescente o interesse por este processo, uma vez que o mesmo representa uma alternativa ao petróleo. Cinco reações básicas estão envolvidas na síntese de FT (SNEL, 1986). Na Tabela 2.3 são apresentadas estas reações e respectivas energias livres de Gibbs (CORNILS, 1978).

Tabela 2.3 - Reações decorrentes da síntese de FT

Nome	Reação	ΔG (kJ)	Eq. Número
Síntese (Co)	$\text{CO} + 2 \cdot \text{H}_2 \leftrightarrow (\text{CH}_2) + \text{H}_2\text{O}$	-165,5	(2)
Ração de <i>shift</i>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 40	(3)
Síntese (Fe)	$2 \cdot \text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow (\text{CH}_2) + \text{CO}_2$	-205,4	(4)
Reação de <i>Boudouard</i>	$2 \cdot \text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-134,4	(5)
Metanação	$\text{CO} + 3 \cdot \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-205,2	(6)

Na Equação (2), é apresentada uma reação de síntese, aplicada particularmente ao catalisador de cobalto, diversos produtos podem ser formados, como os mostrados nas reações a seguir:



Nestas reações, n é o número de carbonos que depende fortemente das condições do processo, como temperatura, pressão, tipo de catalisador, relação H_2/CO , etc.

Também, durante a reação de FT, podem ocorrer as seguintes reações que afetam a conversão e seletividade:

- Decomposição de CO a carbono e CO_2 (formação de coque), representado pela Equação (5);
- Hidrogenação de CO a CH_4 , representado pela Equação (6);
- Oxidação do catalisador (óxido de ferro).

2.4.1. Mecanismo da Síntese de *Fischer-Tropsch*

O mecanismo de reação consiste em uma polimerização que leva a uma distribuição de produtos com diferentes pesos moleculares, chamada de distribuição de *Anderson-Schulz-*

Flory (ASF). Esta distribuição está relacionada ao rendimento do produto e ao número de carbonos, sendo seu mecanismo representado na Figura 2.4.

As seguintes etapas fazem parte deste mecanismo:

1. Adsorção dos reagentes;
2. Iniciação da cadeia;
3. Crescimento da cadeia;
4. Terminação da cadeia;
5. Dessorção dos produtos;
6. Readsorção e reações futuras.

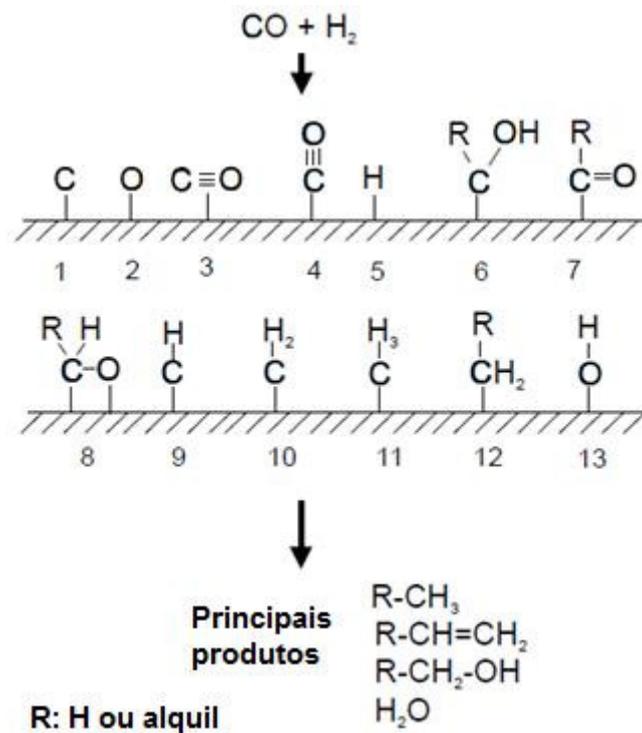


Figura 2.4 - Mecanismo da síntese de *Fischer-Tropsch*.

A distribuição destes produtos com um número de carbono n é dada pela Equação (7), onde W_n é a fração mássica de produto com um número de carbonos igual a n e α a probabilidade de propagação da cadeia.

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (7)$$

A Equação (7) é atualmente denominada de equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF), sendo escrita normalmente sobre a forma logarítmica, Equação (8)

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \ln \alpha + \ln\left(\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right) \quad (8)$$

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

Para um valor de $\alpha \geq 0,7$, que é típico para síntese de Fischer–Tropsch, as expressões fornecem o mesmo resultado. Os dados experimentais, são apresentados em gráfico de $\ln(W_n/n)$ versus n , sendo o valor de α dado pela inclinação da curva. (ELISEEV, 2009).

Para otimizar a produção de hidrocarbonetos líquidos 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, 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.

Embora a síntese de *Fischer-Tropsch* seja conhecida há mais de 80 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido. Alguns mecanismos são propostos na literatura, sendo o de carbeno, o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO, os mais frequentemente citados (SAPAG, ROJAS, *et al.*, 2001)

2.4.1.1. Mecanismo de carbeno

No mecanismo de carbeno são formados intermediários C_1 adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie CH_x adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de C_xH_y também adsorvida. O mecanismo é representado na Figura 2.5, onde o metileno (CH_2 adsorvido) é o intermediário chave do mecanismo.

O mecanismo foi proposto, primeiramente, por Fischer e Tropsch, em 1926, e na sua proposta a síntese ocorre via hidrogenação de carbetos superficiais a grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam as espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação.

Há um número vasto de estudos que suporta o mecanismo do carbeno e este é frequentemente, o mais aceito para a síntese de *Fischer-Tropsch*. Estes estudos incluem a

análise de espécies superficiais, traçadores de carbono, a adição de moléculas sonda e o uso de uma olefina adicionada ao metano na reação.

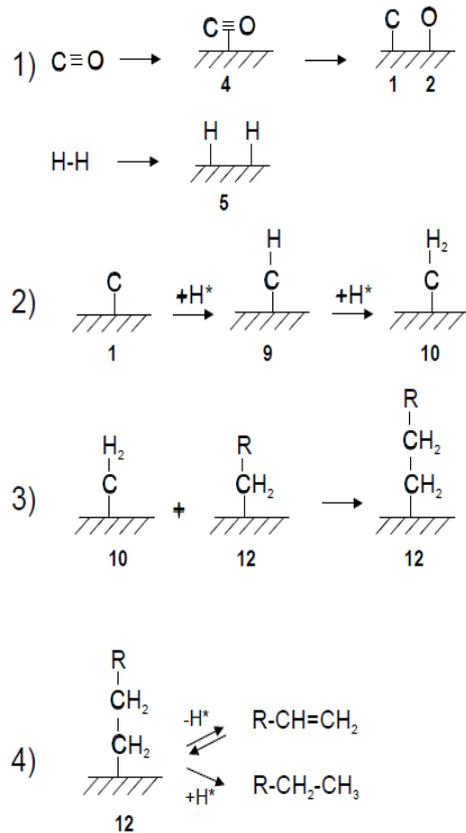


Figura 2.5 - Mecanismo do carbeno (VAN DER LAAN, 1999)

2.4.1.2. Mecanismo de Hidroxicarbeno

No mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia ocorre através da reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno (CHOH adsorvidas) com a eliminação de água. As espécies de hidroxicarbeno são as intermediárias chaves. Estas espécies são formadas pela hidrogenação parcial do CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de alcoóis por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio.

A base para o mecanismo está na observação de que a co-alimentação de alcoóis durante a reação de *Fischer-Tropsch* conduz à participação destes no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses alcoóis e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície

do catalisador passa por espécies contendo oxigênio. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbenos eletrofílicas não é evidente.

2.4.1.3. Mecanismo de inserção do monóxido de carbono

No mecanismo de inserção do monóxido de carbono, o crescimento da cadeia ocorre via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C tenha lugar, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. Este mecanismo explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. A espécie carbonil é o intermediário chave.

O mecanismo de inserção de CO foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz em 1970. Ele é baseado em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch. Realmente, a inserção de CO em um complexo metal-alquila é frequentemente observada com complexos de ferro e complexos de rutênio. Porém, a inserção de metileno de acordo com o mecanismo de carbeno, também é reportada para sistemas organometálicos. Ainda não há evidência experimental para que a inserção de CO seja considerada o mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese de *Fischer-Tropsch* (DIJK, 2001).

Os mecanismos na síntese de FT implicam em alterações morfológicas na superfície do catalisador. Na Figura 2.6 é apresentada uma representação esquemática das inúmeras alterações morfológicas do α -Fe₂O₃ (hematita) durante reação.

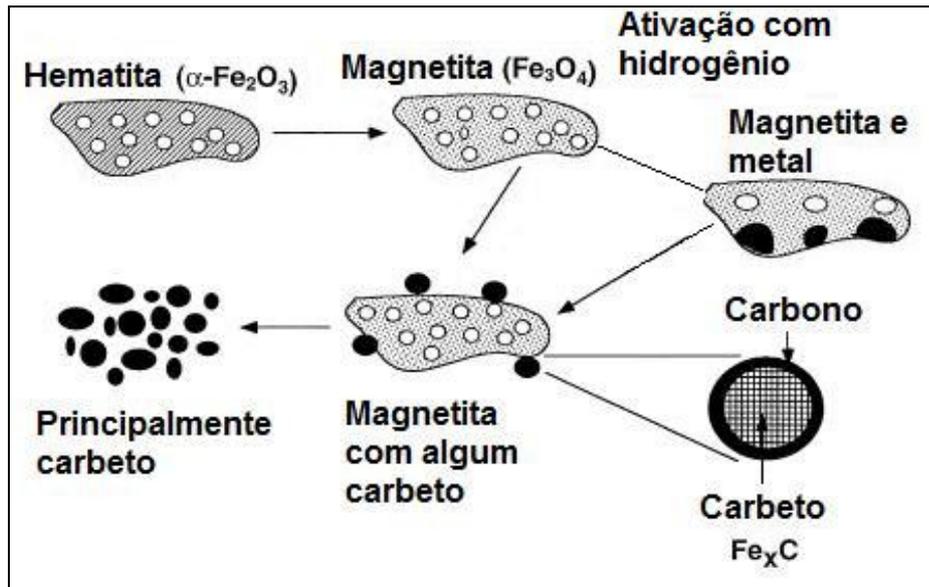


Figura 2.6 - Alterações na morfologia de magnetita durante reação de FT

2.5. Uso de reatores do tipo *slurry* na síntese de *Fischer-Tropsch*

Os reatores comerciais para a síntese *Fischer-Tropsch* operam em duas faixas de temperatura: o processo a alta temperatura (*High Temperature Fischer-Tropsch* – HTFT) e o processo a baixa temperatura (*Low Temperature Fischer-Tropsch* – LTFT). O processo HTFT, usa catalisadores à base de ferro e temperatura de aproximadamente 340 °C, sendo usado principalmente na produção de gasolina e produtos químicos como as alfa-olefinas. O processo LTFT, por sua vez, utiliza catalisadores à base de cobalto, opera a temperatura de 230 °C e é utilizado para a produção de diesel e parafinas (VOSLOO, 2001), (DRY, 2004).

Reatores trifásicos, como reatores em leito de lama, são utilizados quando existem reagentes voláteis e não voláteis ou quando um solvente líquido é necessário ser misturado com reagentes gasosos. Processos de hidrogenação de monóxido de carbono à combustíveis líquidos ocorrem normalmente na presença de um solvente líquido em reatores de leito de lama, com o catalisador finamente dividido e disperso no solvente. Os gases reagentes (CO e H₂) são borbulhados abaixo do agitador, com intuito de uma melhor mistura das bolhas de gás no solvente. Efeitos de transferência de massa podem ser especialmente importantes, em reatores trifásicos, devido à existência de vários gradientes de concentração interfases. Um reagente gasoso, por exemplo, CO ou H₂, deve ser transferido da bolha de gás para o líquido e, conseqüentemente, deve alcançar o catalisador sólido para que a etapa intrínseca do

processo reacional ocorra. Em contrapartida, um produto reacional segue o caminho de transferência de massa oposto, da partícula de catalisador até o seio da fase gasosa.

Por ser uma reação exotérmica e por causa da alta atividade de alguns catalisadores o controle da temperatura no reator é fundamental (VOSLOO, 2001). A água é um produto primário da reação de FT e o CO₂ pode ser produzido pela reação de deslocamento de água (VAN DER LAAN, 1999).

Os principais fatores necessários ao entendimento da reação de FT em leito de lama são:

1. A hidrodinâmica (*gas holdup*, distribuição axial/radial do catalisador);
2. Transferência de calor e massa (área interfacial gas-líquido, área interfacial sólido-líquido, difusão no poro, adsorção e absorção dos componentes);
3. Termodinâmica;
4. Condições de processo (temperatura, pressão, carga do catalisador, etc.);
5. Cinética de reação e estequiometria (ordem com relação aos reagentes, produtos, taxas de conversão, mecanismo).

2.6. Catalisadores Utilizados na Síntese de FT e na obtenção de Olefinas

Alguns metais da tabela periódica como o ferro, cobalto, níquel e rutênio são comprovadamente ativos como catalisadores da síntese de *Fischer-Tropsch*. Eles possuem orbitais “d” parcialmente ocupados e, sob condições de reação, podem ser convertidos a estados de oxidação mais baixos. Nesses estados eletrônicos, os metais cataliticamente ativos são capazes de interagir com o gás de síntese adsorvendo física ou quimicamente os componentes do gás.

Devido a sua alta atividade e vida longa, os catalisadores para síntese de FT baseados em cobalto e ferro são normalmente os catalisadores escolhidos para a conversão do gás de síntese em combustível líquido. Investigações com catalisadores de ferro e cobalto mostram que eles adsorvem preferencialmente o monóxido de carbono em uma razão três vezes maior que o gás hidrogênio (SNEL, 1986), (LOPES, 2003). Estes catalisadores, têm sido largamente usados na síntese de *Fischer-Tropsch*, sendo que a principal diferença entre eles é a formação de produtos contendo oxigênio. Os catalisadores de cobalto não têm influência na reação de deslocamento de água, logo, a carga de alimentação deve ter uma razão H₂/CO de aproximadamente 2,0 – 2,3. Catalisadores à base de ferro, por sua vez, têm uma significativa

influência na reação de deslocamento, favorecendo pequenas razões de H_2/CO na alimentação. Observa-se, então, que catalisadores a base de ferro são mais adequados quando o gás de síntese tem uma baixa razão H_2/CO (0,5 – 1,3) e o catalisador de cobalto é mais indicado para razões altas de H_2/CO , típica do gás de síntese produzido a partir do gás natural (BIARDI e BALDI, 1999).

Estudos sobre o mecanismo de aumento da cadeia, com catalisadores de cobalto suportados em diferentes materiais indicam que as diferentes seletividades para o C5+ surgem de um efeito da estrutura física do suporte pela readsorção de alfa-olefinas (reativo intermediário). Portanto, a porosidade do suporte é muito importante para o aumento da cadeia e difusão de produtos reativos. A não uniformidade na distribuição de tamanho de poros para os suportes Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 pode conduzir a uma ampla distribuição de hidrocarbonetos (IGLESIA, SOLED, *et al.*, 1995).

Já (ERNST, LIBS, *et al.*, 1998) estudaram a atividade na reação de *Fischer-Tropsch* de catalisadores de Co/SiO_2 preparados pela técnica de pseudo sol-gel. Eles mostraram que a atividade para a reação $CO + H_2$ aumentava com a área específica do material. A seletividade para hidrocarbonetos de alta massa molecular era favorecida nos catalisadores com diâmetro de poro do suporte menor que quatro nanômetros.

Estudos sobre síntese de material mesoporoso de silicato cristalino com poros uniformes para ser usado como suporte de catalisadores de cobalto em reações de FT (IWASAKI, REINIKAINEN, *et al.*, 1998) mostraram que a conversão do monóxido de carbono foi mais alta usando SCMM como suporte do que a encontrada com sílica gel. O tamanho de poro e a distribuição homogênea de carga na superfície, característica da SCMM diferentemente de outros materiais mesoporosos como MCM-41, afetaram significativamente a seletividade dos hidrocarbonetos (maior formação de olefinas e produtos isomerizados) em relação ao uso de sílica gel como suporte.

Os trabalhos de (ZHANG, YANG, *et al.*, 2006) e (WAN, WU, *et al.*, 2007) mostram que comparados com cobalto, catalisadores com ferro, incrementam a produção de olefinas e oxigenados. Catalisadores à base de ferro possuem boa atividade para reações de deslocamento de água (WGS) que auxilia o fornecimento de H_2 na geração do gás de síntese ou na gaseificação de biomassa. Para incrementar sua seletividade para olefinas, estes catalisadores podem incorporar Cu, K, Ru e Zn como promotores (WAN, WU, *et al.*, 2008), (SAI PRASAD, BAE, *et al.*, 2008).

O uso de cobre em catalisadores à base de ferro facilita a redução do óxido de ferro para ferro metálico durante a ativação com hidrogênio. Cobre também minimiza a sinterização do ferro durante a ativação através do abaixamento da temperatura de redução (BAE, PARK, *et al.*, 2009).

Em geral, o tipo de produtos obtidos na reação depende das características ácido-base dos óxidos inorgânicos. Superfícies de óxidos básicos como o de magnésio, zircônio, titânio, lantânio e zinco, são os mais indicados como suportes de catalisadores para as reações destinadas à produção de olefinas, pois fornecem uma certa estabilidade ao processo. A textura do suporte, para um catalisador com 10% em massa de cobalto, proporciona um aumento na atividade específica dependendo da natureza do suporte, na seguinte ordem: $\text{Co/MgO} < \text{Co/C} < \text{Co/SiO}_2 < \text{Co/Al}_2\text{O}_3 < \text{Co/TiO}_2$ (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984).

No estudo sobre a influência de Al_2O_3 como suporte (VANHOVE, ZHUYONG, *et al.*, 1984) verificou-se a importância da porosidade do suporte depois da impregnação. Este parâmetro influenciou a atividade e a seletividade para a síntese de *Fischer-Tropsch*. O diâmetro de poro está diretamente relacionado ao comprimento da cadeia dos hidrocarbonetos formados, e a geometria do suporte, por sua vez, restringe a faixa destes hidrocarbonetos. Os autores verificaram ainda que, quanto mais reduzido estava o cobalto, maior era a seletividade para hidrocarbonetos maiores.

Em relação aos suportes, os mais comumente relatados na literatura são alumina, sílica, zeolitas e zircônia. Alguns estudos realizados com o pentóxido de nióbio reportam suas aplicações em vários processos catalíticos. Como promotor possuindo a função de interagir com outros metais e como suporte para catalisadores metálicos, tais como: Ru, Rh, Pt, Re, Ni, Cr, W, Co, V, P, Ge, Mo, Sb, Pb, Bi e Fe. (NOWAK e ZIOLEK, 1999), (KO e WEISSMAN, 1990)

2.6.1. Catalisadores de Ferro Suportados

Em catalisadores à base de ferro suportado em diferentes materiais, a taxa de produção de hidrocarbonetos diminui à medida que a conversão de monóxido de carbono aumenta. Foi observado também que, quanto maior a velocidade espacial maior a conversão em hidrocarbonetos. Este fato ocorre para as diferentes composições típicas do gás de síntese tanto o derivado do metanol ($\text{H}_2/\text{CO} = 0,7$) como para o derivado do gás natural ($\text{H}_2/\text{CO} = 1,7$) (O'BRIEN, XU, *et al.*, 2000). Em geral, as seletividades do produto são muito similares

para as duas composições do gás de síntese. Os autores mostraram que, considerando o rendimento em hidrocarbonetos (conversão *versus* seletividade), o catalisador de ferro é igual ou mais produtivo que o de cobalto para baixas conversões do monóxido de carbono.

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 ferro suportados, relativamente baratos, a fase ativa para *Fischer-Tropsch* parece ser um carbeto de ferro, mas também são formados óxidos de ferro, que são ativos para a reação de deslocamento de água (“*shift*”). Uma alta atividade na reação de deslocamento água-gás 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. Como do carvão resulta um gás de síntese com uma baixa relação de H_2/CO , esta carga só pode ser usada em combinação com um catalisador à base de ferro suportado. Porém, a atividade do catalisador na reação de deslocamento de água também resulta em uma baixa formação de coque no processo de transformação de gás em líquidos. Em temperatura elevada (340 °C), os catalisadores à base de ferro suportados são seletivos para olefinas leves, com uma baixa seletividade para metano. A aplicação destes catalisadores na produção de ceras pesadas é limitada, principalmente devido à sua tendência para formar coque, causando a desativação do catalisador (O’BRIEN, XU, *et al.*, 2000).

2.6.2. Catalisadores do tipo perovskitas

Os óxidos tipo perovskitas têm a fórmula geral $\text{ABO}_{3\pm\delta}$, sendo A um cátion grande tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras; B um cátion menor, tal como um metal de transição. As perovskitas mais comuns são aquelas em que A é um cátion de um elemento terra rara com estado de oxidação +3 e B um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a perovskita ideal do tipo cúbico. Na Figura 2.7, podem-se verificar as seis coordenações do cátion B e as 12 coordenações do cátion A com anions de oxigênio. É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita.

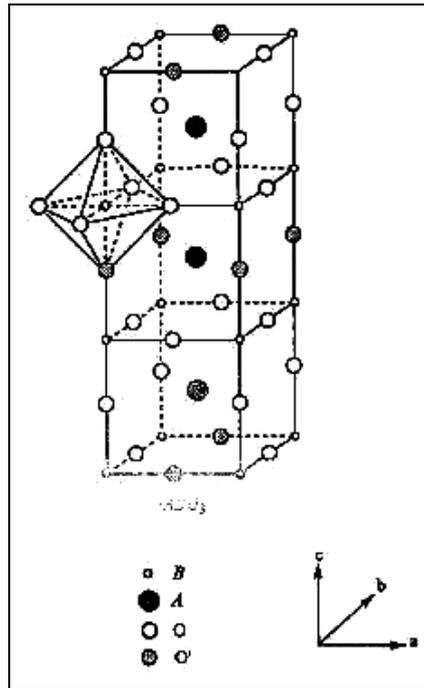


Figura 2.7 – Estrutura ABO₃ de uma perovskita ideal (PENÃ e FIERRO, 2001)

Muita atenção tem sido dada às perovskitas à base de lantânio (LaBO₃), B = Co ou Mn, devido à sua alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos (SILVA, 2004). O sistema LaNiO₃ é um dos mais conhecidos. O Níquel tem carga +2, mas assume a carga +3 em óxidos de terras raras. Essas perovskitas chegam a ter atividades comparáveis àquelas observadas nos metais nobres (TEJUCA, FIERRO e TASCÓN, 1989). O efeito da substituição parcial dos cátions A, geralmente um metal terra rara, com elementos que apresentam estados de valência diferente de +3, tem sido frequentemente estudado. A alta mobilidade dos íon oxigênio em algumas perovskitas é geralmente considerada uma vantagem adicional (MARCHETTI e FORNI, 1998).

A área superficial das perovskitas depende do método de preparação. Os métodos convencionais empregam altas temperaturas de calcinação, geralmente acima de 1000 °C, para formar a estrutura da perovskita, logo se obtém, uma área superficial bastante pequena, geralmente menor que 5 m²g⁻¹ (ALIFANTI, KIRCHNEROVA e DELMON, 2003).

Nos óxidos tipo perovskita, os orbitais **2p** do oxigênio e os orbitais **s** e **p** externos do metal B, formam uma banda de valência e uma banda anti-ligante de alta energia, com os orbitais **d** do íon B ocupando uma zona intermediária de energia. Portanto, os orbitais **d** são, em princípio, os responsáveis pelas propriedades de transporte eletrônico. Pelo fato da distância entre os dois átomos B vizinhos ser muito grande (5,5 Å), a superposição entre seus

orbitais é pequena e a interação se produz através de oxigênio intermediário. No que diz respeito à ligação B-O-B, os orbitais d se dividem em orbitais σ (e_g) e π (t_{2g}), sendo esta energia de ligação mais elevada para os orbitais σ que para os π . Isto faz com que os orbitais t_{2g} sejam localizados, enquanto que os e_g tenham certo caráter “itinerante”. Por isso, a geometria de ligação B-O-B determina o caráter localizado ou “itinerante” dos elétrons do átomo B.

Quando os óxidos tipo perovskita são estudados do ponto de vista catalítico, os principais parâmetros devem ser avaliados: a atividade do oxigênio da rede (sua capacidade de cedê-lo ou captá-lo), a estequiometria e as diferentes fases geradas nestes processos. Um dos parâmetros mais usados em nível teórico, quando são realizadas correlações entre propriedades catalíticas em função do óxido estudado (atividade do oxigênio da rede), é a energia de ligação do oxigênio com os cátions da rede, que é dada pela equação (7):

$$\Delta(Me - O) = \frac{\left(H_f - H_s \cdot m - \frac{n \cdot D_o}{2} \right)}{C_n \cdot m} \quad (7)$$

Em que H_f é a entalpia de formação do óxido Me-O; H_s é a energia de sublimação do metal; D_o é a energia de dissociação do oxigênio e C_n é o número de coordenação do cátion. Todas as correlações estão baseadas na natureza do cátion na posição B, que influenciam notavelmente na atividade catalítica do catalisador (MARTINELLI, 2007).

2.6.3. Síntese de Perovskitas através do método dos precursores poliméricos ou método *Pechini*

O método dos precursores poliméricos, ou de *Pechini*, como é mais conhecido, é uma técnica que pode ser aplicada no desenvolvimento de materiais avançados. Baseia-se na distribuição de cátions metálicos (normalmente provenientes de sais) através da estrutura de um polímero, com conseqüente inibição de sua segregação e precipitação. Inicialmente um agente quelante, tal como o ácido nítrico, atua nos cátions presentes em solução. Um segundo agente, tal como o etileno glicol, ao ser adicionado a este material orgânico, leva à obtenção de óxidos multicomponentes.

O processo tem várias vantagens para o processamento de pós-cerâmicos, tais como controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular e homogeneidade.

O método é bastante eficaz para a obtenção de sólidos inorgânicos. O processo é baseado na capacidade que certos ácidos orgânicos, tais como os ácidos lácticos, cítrico e glicólico, possuem de formarem quelatos ácidos polibásicos. Os cátions podem estar na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos ou hidróxidos que são adicionados à solução aquosa concentrada do ácido. A completa complexação dos cátions torna a solução límpida. O pH ideal de complexação varia entre 1 e 4, dependendo do cátion. Os complexos típicos citrato-íon metálico são muito estáveis em função da forte coordenação que envolve dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. Estes quelatos podem esterificar, quando aquecidos, com um poliálcool e polimerizar a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária que em seguida é calcinada.

O método de *Pechini* tornou-se popular quando aplicado para a fabricação de pós de estrutura perovskita para eletrodos magnetodinâmicos de alta temperatura (MHD) em 1970. Este método tem chamado muita atenção uma vez que possibilita a obtenção de materiais com uma melhor distribuição do tamanho de partículas, controle da estequiometria, boa sinterabilidade, temperaturas de tratamento relativamente baixas, curto ciclo de fabricação e consequentemente baixo custo (GOMES, 2005).

Essas reações ocorrem em temperaturas entre 90 e 120°C, com a evaporação do excesso de água favorecendo a formação da resina polimérica, que pode ser usada para preparar tanto filmes finos quanto pós. A Figura 2.8 ilustra as reações envolvidas no método *Pechini* (SANTOS, 2002).

A idéia geral deste processo se baseia na distribuição uniforme dos cátions pela estrutura polimérica, assumindo que ocorre pouca segregação dos mesmos devido ao aumento da viscosidade. Este aumento da viscosidade proporciona uma diminuição da mobilidade dos cátions e o aprisionamento destes na cadeia polimérica (MAURERA, 2002).

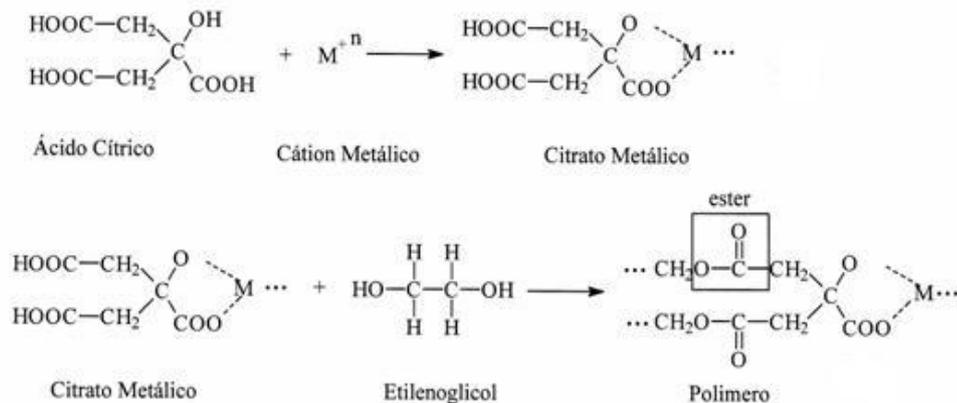


Figura 2.8 – Reações envolvidas no método *Pechini* (GOMES, 2005).

Para obtenção dos pós, a resina polimérica é posteriormente decomposta por tratamentos térmicos (300-500 °C), com o propósito de eliminar o excesso de material orgânico e obter a fase desejada, respectivamente (GOMES, 2005).

A primeira etapa da calcinação para eliminação do excesso de matéria orgânica ocorre em torno de 300 °C. Esta pré-calcinação provoca a quebra parcial do polímero e a sua expansão, pelo aprisionamento dos gases liberados como produto da combustão, dando origem a um material semicarbonizado, frágil, de coloração preta, denominado de precursor polimérico (PÔRTO, 2004).

A forma e o tamanho das partículas dos pós cerâmicos produzidos por esse método são determinados principalmente pela morfologia da resina. Assim, para produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados, são preferidos precursores que apresentem uma alta porosidade e fragilidade (MAURERA, 2002).

O ácido cítrico e o etileno glicol são muito utilizados neste método por apresentarem aspectos de fundamental importância, tais como:

- O ácido cítrico forma complexos do tipo quelatos estáveis com muitos íons metálicos, exceto os monovalentes;
- O etileno glicol pode estabilizar o complexo metal-ácido cítrico, pois possui dois grupos funcionais hidroxil-álcool com grande afinidade da complexação por íons metálicos;
- O ácido cítrico contém três grupos carboxílicos (-COOH) e o etileno glicol dois grupos hidroxílicos (-OH), o que favorece a ocorrência de reações sucessivas de esterificação entre eles para formação de uma resina polimérica.

Em resumo, o uso desse método tem suas vantagens e desvantagens. Homogeneidade química dos multicomponentes, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, pós-cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento são algumas de suas vantagens. A desvantagem do método está na alta quantidade de matéria orgânica que gera uma grande perda de massa e emissão de CO₂ (PÔRTO, 2004).

2.6.4. Pentóxido de nióbio – Nb₂O₅

A abundância do nióbio na Terra é de aproximadamente 20 ppm. O elemento nunca foi encontrado livre na natureza. É encontrado em minerais tais como niobita (columbita) (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆, niobita-tantalita [(Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆], pirocloro (NaCaNb₂O₆F), e euxenita [(Y, Ca, Ce, U, Th) (Nb, Ta, Ti)₂O₆]. Minerais que contém nióbio geralmente apresentam o tântalo em sua composição. Os principais países produtores de nióbio são o Brasil, com 60% da produção, Canadá, Nigéria e Zaire (NOWAK, 1999).

Em alta temperatura de redução (800-1300°C) com H₂, o Nb₂O₅ torna-se um dióxido NbO₂ preto azulado, que possui uma estrutura rutilo distorcida e diamagnética, sendo esta redução reversível. A estrutura NbO₂ só existe quando a razão do oxigênio é mantida próxima de 2. Assim, um óxido de composição NbO_{2,99} apresenta linhas de difração de raios-X que são características do pentóxido mesmo que este contenha somente um pequeno excesso de oxigênio (NOWAK, 1999).

Reduzindo novamente o Nb₂O₅ (1300-1700°C), produz-se o monóxido NbO, que é cinza, com uma estrutura cúbica que apresenta condutividade metálica. As linhas de difração de raios-X do NbO₂ começam aparecer no NbO_{1,04}, enquanto os óxidos NbO_{0,94} a NbO_{0,87} mostraram linhas de difração de raios-X que são características do metal (NOWAK, 1999).

O pentóxido hidratado, conhecido como ácido nióbico, é obtido como um precipitado branco com uma quantidade de água indeterminada, quando os complexos solúveis do metal são hidrolisados ou quando a solução de nióbia é acidificada. O ácido nióbico é um óxido polimérico insolúvel e parece que essa polimerização ocorre através da eliminação intermolecular da água entre unidades tais como: Nb(OH)₅ ou NbO(OH)₃ (GUARINO, 2005).

O óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ácido nióbico) apresenta ambos os sítios sobre sua superfície, os sítios ácidos de Lewis (que aumentam com o aumento da temperatura de prétratamento acima de 500°C) e os sítios ácidos de Brönsted (que são mais abundantes a 100°C e diminuem em altas temperaturas) (NOWAK, 1999).

O nióbio é um óxido típico do efeito SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*). As atividades catalíticas de reações sensíveis à estrutura tais como hidrogenólise de hidrocarbonetos, são fortemente suprimidas pelo SMSI, mas a supressão foi moderada em reações insensíveis à estrutura, tais como desidrogenação de hidrocarbonetos (NOWAK e ZIOLEK, 1999). O uso de Nb_2O_5 na conversão de hidrocarbonetos é mostrado por (LOPES, 2003). Foi mostrado no trabalho anteriormente citado, que na conversão do n-heptano, todos os catalisadores suportados em nióbia mostraram uma alta seletividade para a formação de olefinas.

O efeito SMSI é atribuído a migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica. A presença desse efeito altera as propriedades do catalisador nas reações de hidrocarbonetos. A interpretação deste fenômeno é ainda discutida na literatura por dois modelos principais: o efeito geométrico e o efeito eletrônico. O efeito geométrico explica o fenômeno SMSI pela diluição das partículas metálicas pelas espécies reduzidas do suporte, influenciando as reações pela sua sensibilidade à estrutura de partículas metálicas. O efeito eletrônico envolve a transferência de elétrons dos óxidos reduzidos para o metal, alterando assim a energia de adsorção das moléculas hidrocarbônicas (ARANDA, 1995).

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3. Metodologia

3.1. Síntese dos catalisadores

3.1.1. Materiais

A seguir são descritos os materiais empregados, a metodologia para a síntese dos catalisadores, as técnicas de caracterização dos materiais e produtos obtidos, a unidade reacional usada na avaliação catalítica e as condições operacionais.

Na Tabela 3.1, são apresentados os reagentes que foram usados na síntese dos catalisadores.

Tabela 3.1 – Reagentes usados na síntese das perovskitas.

Nome	Procedência	Grau de Pureza %
Nitrato de Ferro III	Merck	99,5
Nitrato de cobre	Merck	99,5
Nitrato de lantânio hexahidratado	Merck	99,5
Pentóxido de nióbio	CBMM	-
Ácido cítrico monohidratado	Merck	99,5
Etileno glicol	Merck	99,5
2-Propanol	Alfa Aesar	99,7

Os equipamentos usados durante a síntese foram:

- Reator para síntese provido de agitação e aquecimento;
- Banho termostaticado (ajuste da temperatura do meio reacional);
- Estufa (secagem de vidrarias, etc.);
- Mufla (calcinação dos materiais);
- Vidrarias e acessórios em geral.

3.1.2. Metodologia de síntese

Foram preparados catalisadores do tipo perovskita ($\text{La}_y\text{Cu}_x\text{Fe}_z\text{O}_{3\pm\delta}$) a partir do método de precursores poliméricos (*Pechini*), usando-se sais de nitrato de Fe, Cu e La como fonte do metal, ácido cítrico como formador de quelante e etileno glicol como agente polimerizante. O teor de lantânio foi variado de 0 até 1 mol na composição química do catalisador, com incrementos de 0,2. Estes materiais foram então suportados em Nb_2O_5 , com o intuito de fazermos uma avaliação da influência do teor de lantânio e do suporte no desempenho do catalisador.

3.1.2.1. Metodologia de síntese para os catalisadores não suportados

Foram adicionados 400 mL de água destilada no reator para síntese sob agitação e aquecimento, com rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Quando se atingiu a temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ adicionou-se ácido cítrico (AC) e manteve-se o sistema sob agitação durante 20 min. Transcorrido este tempo, foi agregado nitrato de ferro à solução de ácido cítrico diluído e agitou-se a mistura durante 40 min. Em seguida, adicionou-se nitrato de cobre seguido de agitação por mais 40 min. Finalmente, foi inserido nitrato de lantânio e a solução agitada durante 20 min. Após esta etapa, a temperatura foi elevada para $90\text{ }^\circ\text{C}$ e se adicionou etileno glicol (EG), mantendo-se por 60 min. No final, obteve-se um gel viscoso de cor verde escura. Nenhuma turbidez ou precipitação foi observada durante o processo de polimerização. A resina foi então pré-calcinada em forno tipo mufla nas condições apresentadas na etapa I da Tabela 3.2. Como resultado, obteve-se um material em forma de pó de cor cinza escura. O pó obtido foi então calcinado nas condições listadas na etapa II da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições de preparo de amostra sem suporte.

Etapa	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	β ($^\circ\text{Cmin}^{-1}$)	Tempo (min)
I	30	100	5	60
	100	350	10	120
	350	30	-	60
II	30	900	10	240
	900	30	-	60

Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma com a metodologia descrita no preparo dos catalisadores com e sem suporte.

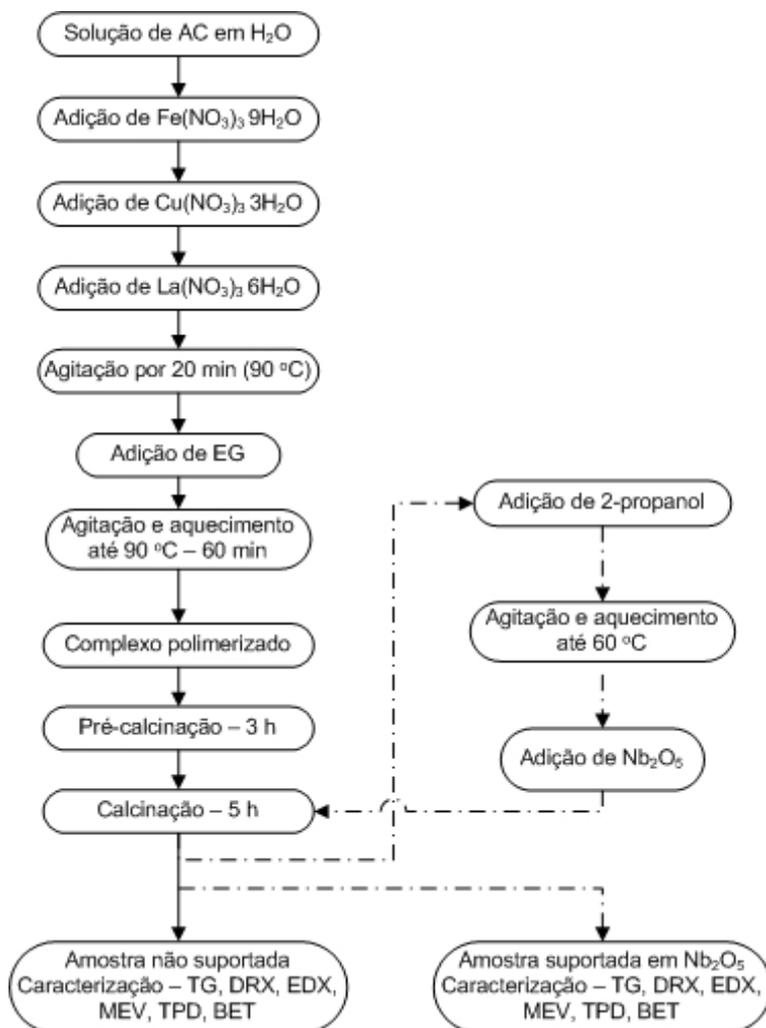


Figura 3.1 - Fluxograma simplificado para o preparo do catalisador. Linhas cheias, catalisador não suportado. Linhas pontilhadas, catalisador suportado.

3.1.2.2. Metodologia de síntese para os catalisadores suportados

O material obtido na etapa anterior foi misturado com 2-propanol dentro de um *becker* com agitação. Em seguida a suspensão foi aquecida até 60 °C e ao se atingir esta temperatura, foi adicionado o pentóxido de nióbio na proporções de 1:1 entre o catalisador e o suporte. O material foi então calcinado nas condições listadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições de preparo de amostra suportadas em Nb₂O₅.

Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	β(°Cmin ⁻¹)	Tempo (min)
I	30	900	10	240
	900	30	-	60

As composições químicas teóricas das perovskitas sintetizadas com e sem suporte, estão listadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Composição teórica das perovskitas e técnicas de caracterização

Y	Composição teórica dos catalisadores		Técnicas de caracterização
	sem suporte	com suporte	
1	LaCu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃	LaCu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃ /Nb ₂ O ₅	DRX,EDX, MEV,BET, TPD,TPR
0,8	La _{0,8} Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃	La _{0,8} Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃ /Nb ₂ O ₅	
0,6	La _{0,6} Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃	La _{0,6} Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃ /Nb ₂ O ₅	
0,4	La _{0,4} Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃	La _{0,4} Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃ /Nb ₂ O ₅	
0,2	La _{0,2} Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃	La _{0,2} Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃ /Nb ₂ O ₅	
0	Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃	Cu _{0,4} Fe _{0,6} O ₃ /Nb ₂ O ₅	

3.2. Caracterização dos catalisadores

3.2.1. Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (EDX)

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X, usando um equipamento EDX-700 da Shimadzu instalado no Laboratório de Ensaio de Materiais do CTGAS-ER. Esta técnica foi usada para confrontar os dados da composição real com a teórica dos catalisadores sintetizados.

3.2.2. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada visando confirmar a formação da estrutura perovskita e identificar a presença de outros compostos. As análises foram realizadas pelo método do pó em um Difratorômetro de raios-X (XRD-6000 Shimadzu), instalado no

Laboratório de Ensaios de Materiais do CTGAS-ER, nas seguintes condições de operação: Radiação: $\text{CuK}\alpha$; velocidade de varredura 2 graus por minuto; variação do ângulo 2θ : 5° a 80° . As fases cristalinas do material foram identificadas através de *software* que possui em seu banco de dados, diversas cartas JCPDS . As composições de fases, por sua vez, foram estimadas através do refinamento de *Rietveld* dos difratogramas obtidos.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, foi utilizada com objetivo de se busca alterações morfológicas nas perovskitas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimatzu, modelo SSX 550 instalado no Laboratório de Ensaios de Materiais do CTGAS-ER. As imagens foram geradas através de elétrons secundários.

3.2.4. Área Superficial (BET)

A medida de área superficial foi feita por adsorção física de nitrogênio sobre o catalisador, pelo método BET. Este método baseia-se na determinação do volume de N_2 adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. Para a realização deste ensaio, foi usado um equipamento da Micromeritics ASAP 2020, instalado no Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro.

3.2.5. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada é utilizada para obter informações sobre a redutibilidade de espécies oxidadas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre um suporte. É uma das três técnicas mais utilizadas na caracterização dinâmica de um sólido. Em essência, consiste em reduzir um sólido por meio de um gás redutor com aquecimento em temperaturas pré-definidas. O consumo de hidrogênio durante a avaliação indica a quantidade de oxigênio eliminado e o grau de redução alcançado.

Neste trabalho, as análises de TPR foram realizadas em um equipamento da *Micromeritics Autochem II 2920*, instalado no Laboratório de Processamento de Gás do CTGAS-ER. A amostra foi colocada em um reator tubular de quartzo em forma de U e

levada ao interior de um forno cuja temperatura foi controlada por um programador linear que emprega um termopar tipo K. A temperatura da amostra é medida com um termopar situado no interior do reator. O gás de saída passa por um “trap” imerso em gelo seco, com o intuito de condensar a água gerada na redução. O detector compara a diferença de condutividade térmica entre a corrente de análise e a de referência, relacionando esta medida com o consumo de hidrogênio.

As medidas foram realizadas utilizando aproximadamente 25 mg de amostra, reduzidas com uma mistura 10 % H₂/N₂ (White Martins) com fluxo total de 50 mLmin⁻¹ a uma velocidade de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, da temperatura ambiente até 900 °C.

3.3. Sistema Reacional

Na Figura 3.2, é apresentada fotografia da planta onde os ensaios foram realizados. As seções da planta, metodologias dos ensaios e demais operações são descritas a seguir. Os *tags* descritos ao longo do texto são apresentados nos fluxogramas de engenharia integrantes do Anexo I.

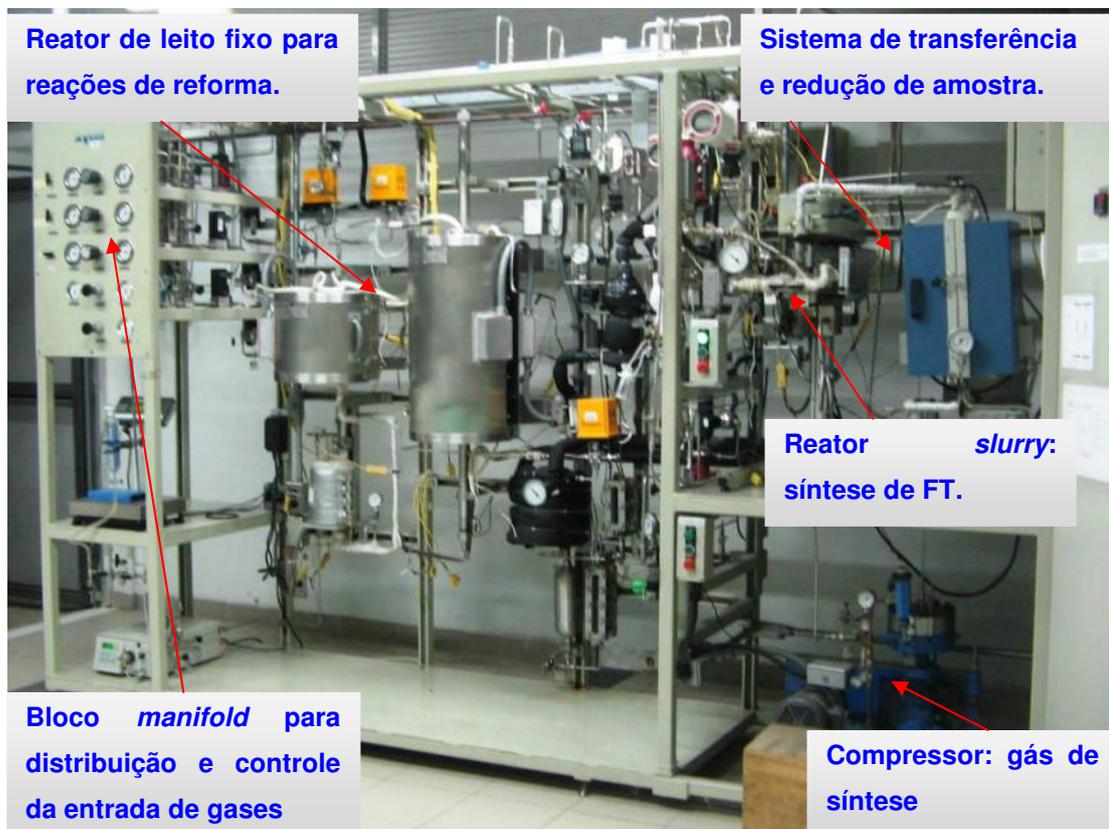


Figura 3.2 - Planta *Fischer-Tropsch*.

A planta FT, do LPG, tem por finalidade avaliar catalisadores para a produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de gás natural.

A obtenção de produtos líquidos ocorre através da reação de *Fischer-Tropsch*, onde gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) reage em um reator do tipo *slurry* - que pode operar com até 227 barg de pressão e temperatura de 454 °C - em presença de catalisador e condições de pressão e temperatura previamente definidas.

O gás de síntese pode ser obtido através da reação de reforma do gás natural em reator de leito fixo, na seção da planta denominada de Seção de Reforma. Nesta seção, o reator de leito fixo é carregado com catalisador e continuamente percolado por uma corrente de gás natural e vapor d'água, podendo operar com até 100 barg de pressão e temperatura de até 900 °C. Uma outra alternativa para o fornecimento de gás de síntese para o processo é através do uso do bloco *manifold* (Figura 3.2) de distribuição, mistura e controle de vazões de monóxido de carbono e hidrogênio puros, instalado na unidade. A vantagem deste último sistema é o ajuste da relação H_2/CO , parâmetro intimamente relacionado com a distribuição de hidrocarbonetos líquidos obtida na reação de *Fischer-Tropsch*.

Os reatores são aquecidos mediante uso de termo resistências elétricas e os produtos líquidos obtidos são condensados em vasos separadores para posterior análise. A formação dos produtos gasosos, por sua vez, é monitorada continuamente, sendo o tempo de amostragem e análise ajustado de forma automática.

3.3.1. Carregamento e partida do reator *Fischer-Tropsch*

Na Figura 3.3 é apresentado detalhe do fluxograma de engenharia referente a seção de FT que integra documentação da planta. Nesta figura é representado de forma esquemática o reator R-5000 do tipo *slurry* com sistema de agitação que foi usado para a avaliação dos catalisadores.

Adicionou-se previamente no reator R-5000, 40 mL de um fluido de partida, neste caso, o esqualano ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$), necessário para a formação do meio reacional (*slurry*). Em seguida, 2 g de catalisador, foram suspensos neste meio e mantidos sob agitação constante. O contato entre o catalisador e o líquido de partida foi mantido através de um sistema de agitação acoplado ao reator *slurry*.

Esta agitação, assim como demais parâmetros (pressão, temperatura, velocidade espacial, etc.) foram devidamente monitorados/controlados via interface com um sistema da

National Instruments Fieldpoint (aquisição de dados) e Intellution FIX (software de controle), ambos operando em um microcomputador (PC) configurado em ambiente Windows XP. O Fieldpoint comunica-se com o PC via porta RS-232, o FIX por sua vez é um software de automação e controle com interface gráfica que permite o acesso/análise dos dados em tempo real.

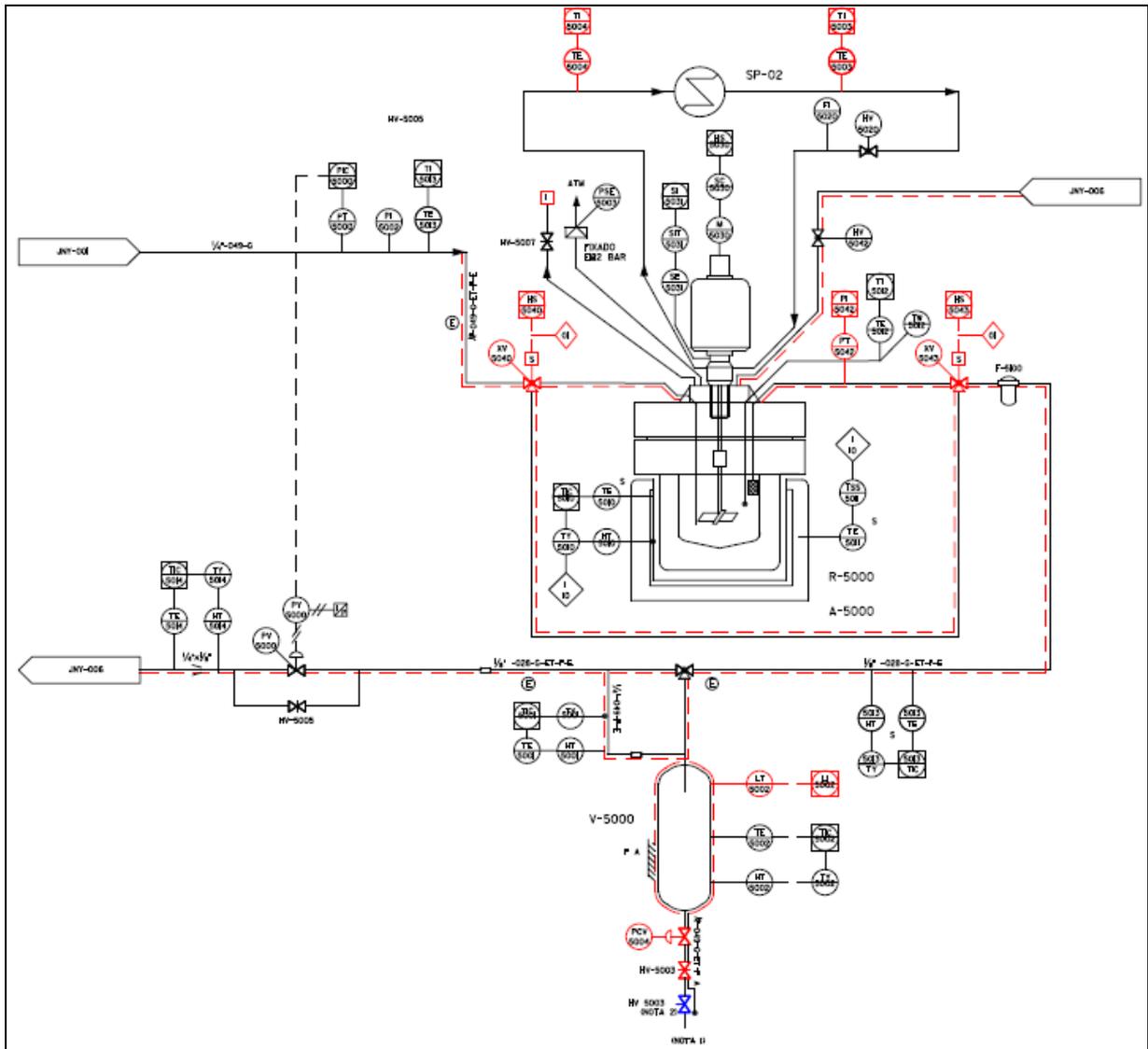


Figura 3.3 - Representação esquemática do reator *slurry* usado na síntese de FT.

Na Figura 3.4 é apresentado tela do sistema de controle e aquisição de dados com representação do reator para síntese de FT.



Figura 3.4 – Sistema de controle e aquisição de dados da planta FT.

O reator R-5000 foi aquecido até 280 °C através de um forno elétrico HTR-5010 montado ao longo de seu corpo, sendo a temperatura ajustada através do controlador TIC-5010. A taxa de aquecimento foi de 10 °Cmin⁻¹ e a temperatura do meio reacional foi monitorada através de um termopar TI-5012. Esta operação foi conduzida sob fluxo de 53,4 mL min⁻¹ de H₂ e 79,6 mL min⁻¹ de CO. A linha de saída do reator (em aço inox 316 de ¼ “) foi aquecida através do HT-5001 visando manter a temperatura dos produtos até sua chegada aos sistemas de separação. O ajuste deste parâmetro foi feito através do controlador TIC-5001. A velocidade espacial empregada foi de 4 h⁻¹ e a relação H₂/CO igual a 0,67. As correntes da fase gasosa foram monitoradas continuamente e tão logo a concentração de CO₂ foi estabilizada, a pressão do reator foi incrementada até 20 bar, a uma taxa de 6 barh⁻¹ sendo mantida através do PIC-5000 que recebe sinais do transdutor de pressão PT-5000 e modula a válvula controladora de pressão PV-5000. O Reator possui um disco de ruptura (PSE-5003) como sistema de proteção em casos de sobre-pressão. Assim que o reator R-5000 atingiu a pressão de 20 bar, a temperatura foi incrementada de 280 °C para 340 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹.

3.3.2. Seção de separação dos produtos

O processo reacional é contínuo e os produtos obtidos no reator R-5000 fluem para um vaso separador V-5000 (Figura 3.3) onde líquidos pesados podem ser recuperados desta corrente. O *trace* de aquecimento HT-5013 é ajustado por um controlador de temperatura TIC-5013, sendo este aquecimento necessário para o controle da temperatura de coleta dos produtos. Esta temperatura ficou em torno de 130 °C. Os componentes mais leves presentes na corrente de produtos, saem pelo topo do V-5000 e fluem através de um sistema de refrigeração SP-01 (-2 °C), para em seguida ingressarem no vaso de coleta a frio V-6100 interligado com o LG-6011 que atua como coletor de produtos. O líquido obtido no LG-6011 pode ser drenado com o uso da válvula HV-6011. Os produtos gasosos que deixam este separador fluem através de um regulador de pressão PCV-6016 usado para manter a pressão do sistema.

Na Figura 3.5 é apresentado o vaso separador/coletor de produtos frios.

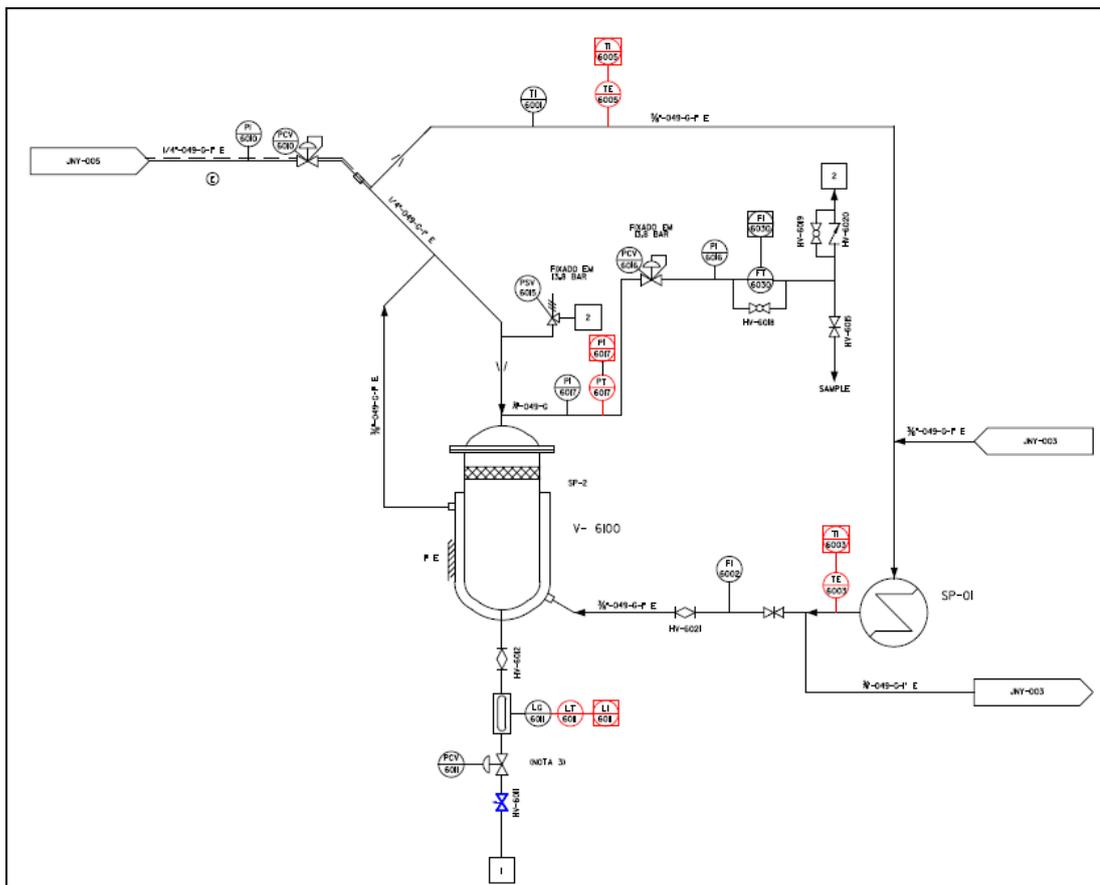


Figura 3.5 - Detalhe do sistema de separação e amostragem de produtos.

3.3.3. Análise dos produtos

As análises dos produtos foram feitas em tempo real para a fase gasosa e após a amostragem nos vasos separadores para a fase líquida. O método usado foi a cromatografia em fase gasosa, com dois cromatógrafos *ThermoElectron Trace GC Ultra* que são apresentados na Figura 3.6. O primeiro cromatógrafo é equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID). Este equipamento foi usado para avaliar os compostos gasosos (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , N_2) provenientes do R-5000. Os componentes injetados são adsorvidos em três colunas: uma *Porapak-N* para reter o dióxido de carbono e duas peneiras moleculares 13X para os demais componentes.

As misturas padrão (MP) usadas para a calibração do equipamento são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Padrões – gás de reforma

Componente	MP1 (%)	MP2 (%)	MP3 (%)
CO	70,03	12,1	40,91
CO ₂	3,03	7,09	5,07
O ₂	0,501	0,497	0,493
CH ₄	15,03	5,03	10,03
H ₂	7,84	69,67	38,92
N ₂	3,57	5,61	4,58
Soma	100	100	100

O segundo equipamento possui um detector de ionização de chama e uma válvula de injeção *on column* com acionamento manual. Neste equipamento foram realizadas as amostras dos componentes em fase líquida coletados nos vasos V-5000 e LG-6011.

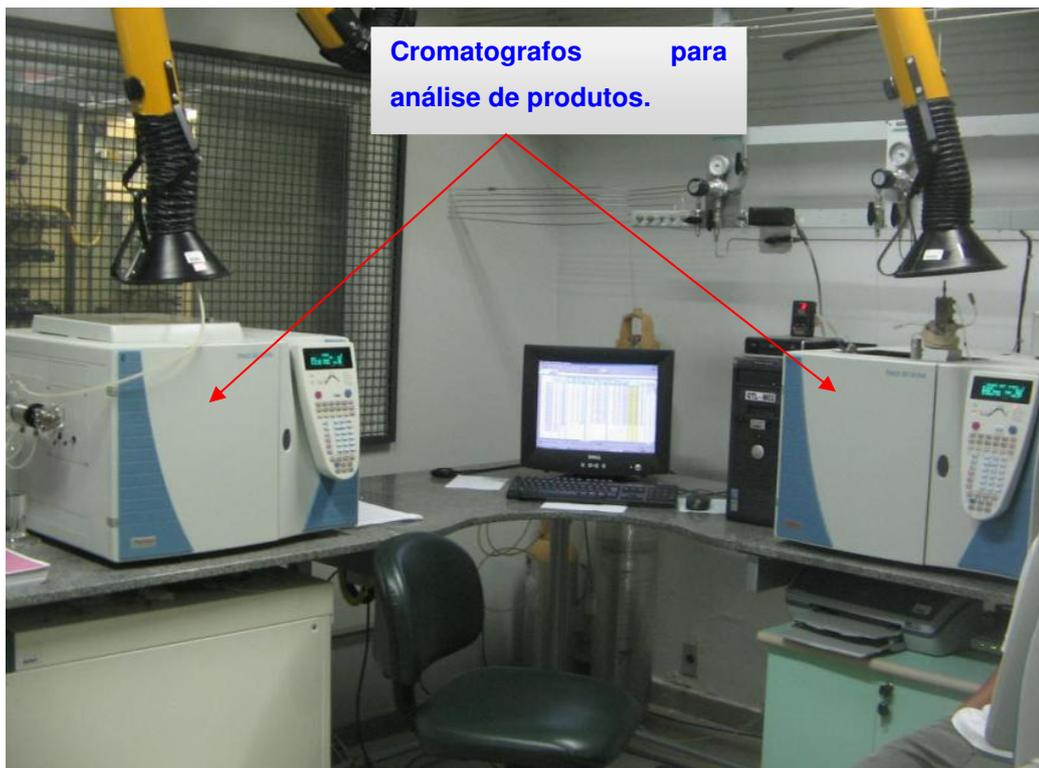


Figura 3.6 - Sistema de análise para as reações FT

Os padrões empregados na calibração deste equipamento são: ASTM D5442 (Supelco 502243), *mix* de olefinas (Supelco 44589), *mix* de n-parafinas (Supelco 44585-U). Ambos os equipamentos possuem um *software* (Cromquest) de controle, aquisição e tratamento de dados.

3.3.4. Definição das condições dos testes de avaliação dos catalisadores

Devido o número significativo de amostras a ser avaliadas, a saber, 12, e a planta piloto onde os testes foram realizados apresentar elevada taxa de uso em diversos contratos e projetos, adotou-se a seguinte metodologia exploratória - cujos parâmetros estão listados na Tabela 3.6 para determinação das condições operacionais para os demais ensaios:

Adicionou-se uma amostra de aproximadamente 2 g de $\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ ao sistema de redução e elevou-se a pressão até 8 bar, a temperatura até 280°C (rampa de 10°C h^{-1}), a velocidade espacial (GHSV) foi mantida em 4 h^{-1} , a vazão de $53,4\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ para o H_2 e de $79,6\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ para o CO e a razão $\text{H}_2/\text{CO} = 0,67$.

Ao término do período de redução, considerado após a estabilização da concentração de CO_2 , foi dado início à primeira reação, mantendo-se as mesmas condições operacionais por

um período de 10 h. As demais reações também tiveram um período de reação igual a 10 h após a estabilização das condições operacionais, conforme descrito na Tabela 3.6. As alterações na pressão (reação 1 - 3) foram feitas com uma taxa de 6 barh^{-1} e na temperatura (reações 3 - 5), com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{Ch}^{-1}$.

Antes do início da contagem do tempo de 10 h para cada reação, era realizada a amostragem de líquidos nos vasos coletores de modo a deixá-los isentos de produtos para as próximas reações.

Tabela 3.6 - Condições operacionais usadas na etapa de avaliação preliminar.

Etapas	Presão (bar)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	GHSV (h^{-1})	Vazão ml min^{-1}	H_2/CO	Tempo h
Redução	8	280	4	$\text{H}_2 = 53,4$ $\text{CO} = 79,6$	0,67	12
Reação 01	8	280	4	$\text{H}_2 = 53,4$ $\text{CO} = 79,6$	0,67	10
Reação 02	14	280	4	$\text{H}_2 = 53,4$ $\text{CO} = 79,6$	0,67	10
Reação 03	20	280	4	$\text{H}_2 = 53,4$ $\text{CO} = 79,6$	0,67	10
Reação 04	20	310	4	$\text{H}_2 = 53,4$ $\text{CO} = 79,6$	0,67	10
Reação 05	20	340	4	$\text{H}_2 = 53,4$ $\text{CO} = 79,6$	0,67	10
Reação 06	20	340	5	$\text{H}_2 = 66,8$ $\text{CO} = 99,8$	0,67	10
Reação 07	20	340	6	$\text{H}_2 = 80,2$ $\text{CO} = 119,7$	0,67	10
Reação 08	20	340	4	$\text{H}_2 = \text{CO} = 66,5$	1	10
Reação 09	20	340	4	$\text{H}_2 = 75,9$ $\text{CO} = 57,1$	1,33	10

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Composição Química

Na Tabela 4.1, são apresentadas as composições químicas teóricas e experimentais, obtidas via EDX, dos materiais sintetizados. Apesar dos coeficientes estequiométricos obtidos apresentarem pouca variabilidade com a carga molar de lantânio adicionada durante a síntese, perceberemos mais adiante que as perovskitas sintetizadas possuem percentuais de fases bastante distintos, sendo este parâmetro um dos principais responsáveis pela atividade do material.

Tabela 4.1 - Composições teóricas e experimentais obtidas através de EDX para as perovskitas sintetizadas.

y	Composição Química	
	Teórica	Experimental usando-se EDX
0	$\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{Cu}_{0,49}\text{Fe}_{0,51}\text{O}_3$
0,2	$\text{La}_{0,2}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,35}\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,32}\text{O}_{3\pm\delta}$
0,4	$\text{La}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,33}\text{Cu}_{0,36}\text{Fe}_{0,31}\text{O}_{3\pm\delta}$
0,6	$\text{La}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,35}\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,32}\text{O}_{3\pm\delta}$
0,8	$\text{La}_{0,8}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,34}\text{Cu}_{0,35}\text{Fe}_{0,31}\text{O}_{3\pm\delta}$
1,0	$\text{LaCu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,35}\text{Cu}_{0,34}\text{Fe}_{0,32}\text{O}_{3\pm\delta}$

4.1.2. Difração de raio-X

A identificação dos materiais obtidos foi realizada por comparação com os dados do *JCPDS-International Center of Diffraction Data*. Observa-se a formação da estrutura do tipo perovskita em todas as amostras sintetizadas, conforme apresentado na Figura 4.1. No difratograma para as amostras de $\text{La}_y\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) são apresentados os picos correspondentes as fases das perovskitas representada pelas letras P e S. Visualiza-se também as fases para o Fe_2O_3 (JCPD 73-0603) e para o CuO (JCPD 80-1268). Um outro fato observado, é que na ausência de lantânio, a perovskita obtida é do tipo *Ruddlesden Popper* (RP).

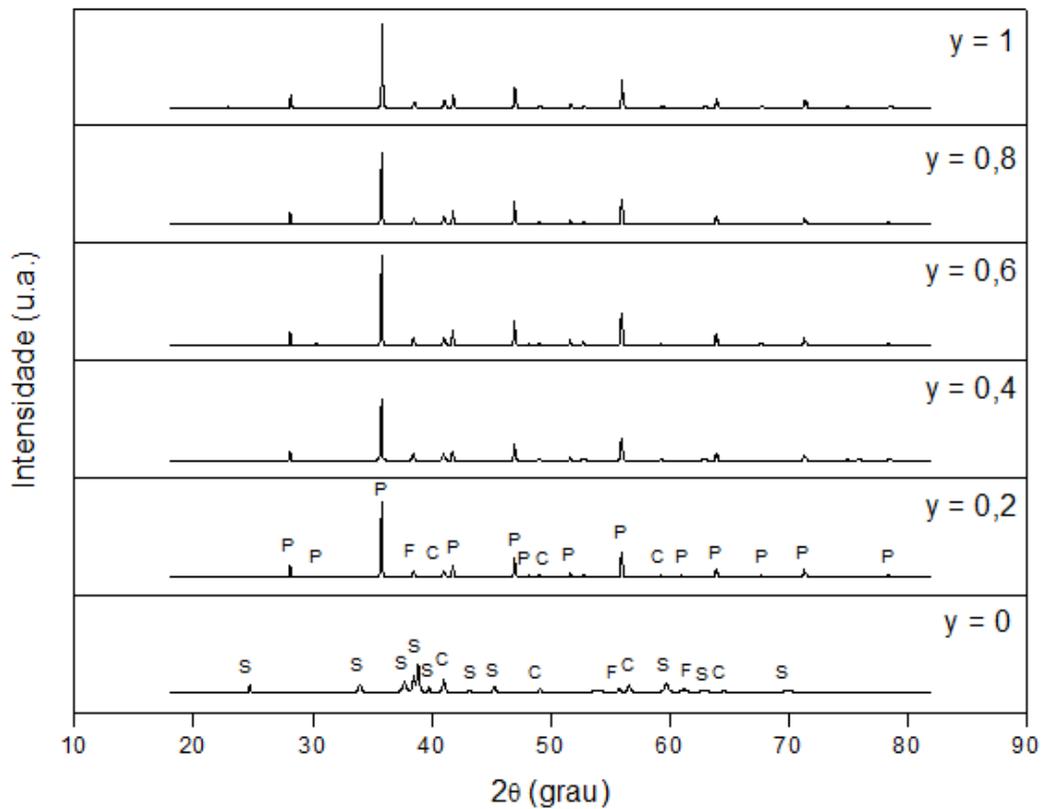


Figura 4.1 - DRX para a série de perovskitas sintetizadas (y = quantidade de lantânio, mol; P = perovskita; F = Fe_2O_3 ; C = CuO ; S = perovskita RP).

Os parâmetros de célula e o sistema cristalográfico para os catalisadores não suportados são apresentados na Tabela 4.2. Todas as perovskitas obtidas com a inserção de lantânio em sua estrutura apresentaram um sistema cristalográfico com configuração ortorrômbica (JCPDS 74-2203). A amostra de $\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$, por sua vez, apresentou sistema cristalográfico cúbico. Os parâmetros de células *a*, *b* e *c* foram praticamente os mesmo para todos os materiais obtidos nesta série, independente do teor de lantânio usado durante a síntese.

Tabela 4.2 - Parâmetros de rede e sistema cristalográfico para as perovskitas sintetizadas.

Amostra	Sistema cristalográfico	Parâmetros de rede (Å)		
		a	b	c
CuFe_2O_4	Cúbico	8,37	8,37	8,37
$\text{La}_{0,2}\text{Cu}_{0,003}\text{Fe}_{0,22}\text{O}_{0,63}$	Ortorrômbico	5,55	5,56	7,87
$\text{La}_{0,4}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,46}\text{O}_{1,29}$	Ortorrômbico	5,55	5,56	7,87
$\text{La}_{0,6}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,67}\text{O}_{1,91}$	Ortorrômbico	5,55	5,56	7,87
$\text{La}_{0,8}\text{Cu}_{0,02}\text{Fe}_{0,87}\text{O}_{2,52}$	Ortorrômbico	5,55	5,56	7,87
$\text{LaCu}_{0,02}\text{Fe}_{1,08}\text{O}_{3,14}$	Ortorrômbico	5,55	5,56	7,87

O tamanho médio do cristalito das amostras foi calculado usando-se o método de refinamento de *Rietveld* (RF). Estas informações estão listadas na Tabela 4.3, onde se pode verificar que o tamanho do cristalito decresce com o incremento de lantânio, exceto para a amostra com $y = 0,2$. Todas as amostras apresentam alta cristalinidade, confirmando a homogeneidade na formação das fases obtidas. O elevado tamanho do cristalito indica possível sinterização entre as partículas do material. O decréscimo do tamanho do cristalito, para as amostras com y variando de 0,2 até 1,0, pode estar associado ao efeito do lantânio minimizar a sinterização das partículas do material.

Tabela 4.3 - Tamanho do cristalito e cristalinidade das perovskitas sem suporte.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
CuFe_2O_4	121	80
$\text{La}_{0,2}\text{Cu}_{0,003}\text{Fe}_{0,22}\text{O}_{0,63}$	80	97
$\text{La}_{0,4}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,46}\text{O}_{1,29}$	97	80
$\text{La}_{0,6}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,67}\text{O}_{1,91}$	90	97
$\text{La}_{0,8}\text{Cu}_{0,02}\text{Fe}_{0,87}\text{O}_{2,52}$	90	93
$\text{LaCu}_{0,02}\text{Fe}_{1,08}\text{O}_{3,14}$	69	96

Na Tabela 4.4 são apresentadas as fases presentes em cada amostra decorrente do uso do método de refinamento de Rietveld aos resultados de difração de raio-X. A distribuição de fases é apresentada, confirmando a presença de fases secundárias, notadas previamente nos difratogramas de raio-X. Para eliminar as fases secundárias e indesejáveis, os parâmetros de síntese podem ser otimizados, através da complexação do cátion metálico durante a formação do citrato.

Percebe-se na Tabela 4.4, que o percentual da espécie LaFeO_3 incrementa com a quantidade de lantânio, exceto para $y = 0,2$. Os altos valores desta espécie indicam que ocorreu grande substituição de lantânio no óxido misto de cobre e ferro. O percentual de fase Fe_2O_3 , por sua vez é inversamente proporcional a quantidade de lantânio adicionada.

Tabela 4.4 - Identificação de fases das amostras sintetizadas.

Amostra	Fases (%)			
	LaFeO_3	Fe_2O_3	CuO	Fe_2CuO_4
CuFe_2O_4	-	1,06	1,02	97,92
$\text{La}_{0,2}\text{Cu}_{0,003}\text{Fe}_{0,22}\text{O}_{0,63}$	94,07	4,71	1,22	-
$\text{La}_{0,4}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,46}\text{O}_{1,29}$	91,54	6,43	2,03	-
$\text{La}_{0,6}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,67}\text{O}_{1,91}$	93,73	5,12	1,15	-
$\text{La}_{0,8}\text{Cu}_{0,02}\text{Fe}_{0,87}\text{O}_{2,52}$	93,81	4,07	2,12	-
$\text{LaCu}_{0,02}\text{Fe}_{1,08}\text{O}_{3,14}$	94,12	3,71	2,17	-

Conforme apresentado na Figura 4.1 e na Tabela 4.4, o catalisador mostra picos característicos de Fe_2O_3 que pode ser reduzido a carbetos de ferro (HONG, HWANG, *et al.*, 2001). A atribuição da formação de carbetos de ferro está significativamente relacionada com a atividade na síntese de FT. (LI, LI e KRISHNAMOORTHY, 2001). Além disto, FeC , Fe_3O_4 e ferro metálico, vêm sendo propostos como estruturas ativas na síntese de FT (HONG, HWANG, *et al.*, 2001).

Na Figura 16, são apresentados os difratogramas para as amostras suportadas. Os picos correspondentes as fases das perovskitas, são representados pelas letras P e S. Visualiza-se também as fases para o Fe_2O_3 (JCPD 73-0603) e para o CuO (JCPD 80-1268), assim como para o Nb_2O_5 , representado no difratograma pela letra N. Assim como no caso anterior a ausência de lantânio favorece a formação de uma perovskita do tipo *Ruddlesden Popper* (RP).

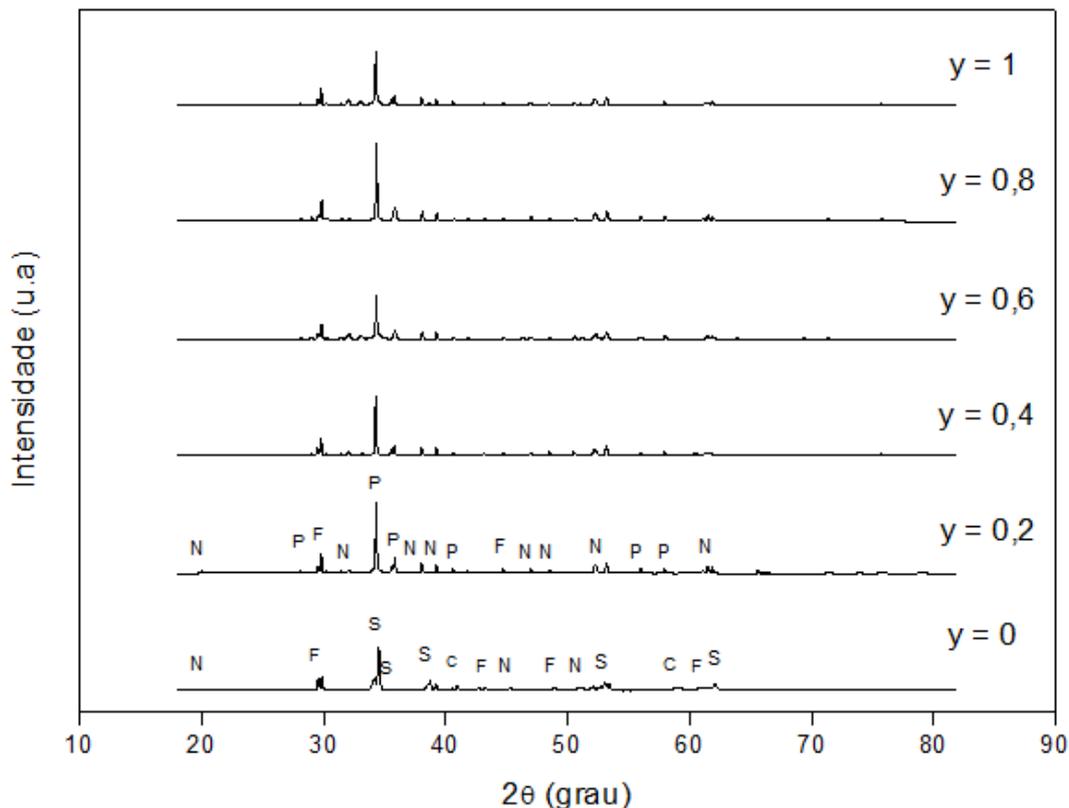


Figura 4.2 - Difração de raio-X para as perovskitas suportadas em pentóxido de nióbio. (y = quantidade de lantânio (mol); N = Nb₂O₅; P = perovskita ;F = Fe₂O₃. C = CuO; S = perovskita RP).

Na Tabela 4.5, são apresentados os parâmetros de célula e o sistema cristalográfico para os catalisadores suportados em Nb₂O₅. Todas as perovskitas apresentam um sistema cristalográfico semelhante ao que foi observado nas perovskitas não suportadas. Isto sugere que a metodologia de impregnação de Nb₂O₅ foi eficiente e não interferiu na estrutura da perovskita sintetizada para atuar como catalisador FT.

Tabela 4.5 - Parâmetros de rede e sistema cristalográfico para as perovskitas suportadas em Nb₂O₅.

Amostra	Sistema cristalográfico	Parâmetros de rede (Å)		
		a	b	c
CuFe ₂ O ₄	Cúbico	8,42	8,42	8,42
La _{0,2} Cu _{0,003} Fe _{0,22} O _{0,63}	Ortorrômico	5,55	5,55	7,77
La _{0,4} Cu _{0,01} Fe _{0,46} O _{1,29}	Ortorrômico	5,55	5,55	7,77
La _{0,6} Cu _{0,01} Fe _{0,67} O _{1,91}	Ortorrômico	5,55	5,55	7,77
La _{0,8} Cu _{0,02} Fe _{0,87} O _{2,52}	Ortorrômico	5,55	5,55	7,77
LaCu _{0,02} Fe _{1,08} O _{3,14}	Ortorrômico	5,55	5,55	7,77

O tamanho do cristalito e a cristalinidade para as amostras suportadas estão listadas na Tabela 4.6. Verifica-se que o tamanho do cristalito não apresenta correlação direta com o teor de lantânio, porém seu alto valor fornece indícios de sinterização das partículas presentes nas amostras. A presença de Nb₂O₅ reduz a sinterização obtendo cristalitos de tamanho menores comparados com as perovskitas não suportadas, o que indica que o Nb₂O₅ realmente atua como suporte favorecendo a dispersão da perovskita.

Tabela 4.6 – Efeito do Nb₂O₅ no tamanho do cristalito e cristalinidade das perovskitas suportadas.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
CuFe ₂ O ₄	64	80
La _{0,2} Cu _{0,003} Fe _{0,22} O _{0,63}	74	78
La _{0,4} Cu _{0,01} Fe _{0,46} O _{1,29}	82	83
La _{0,6} Cu _{0,01} Fe _{0,67} O _{1,91}	70	81
La _{0,8} Cu _{0,02} Fe _{0,87} O _{2,52}	100	79
LaCu _{0,02} Fe _{1,08} O _{3,14}	93	88

Com exceção do composto com y = 1, todos os demais materiais obtidos, apresentam cristalinidade em torno de 80 %. A amostra anteriormente citada possui cristalinidade acima de 88 %. Ao comparar esta série de perovskitas com a anterior, percebe-se que a introdução do suporte, diminui suavemente a cristalinidade da amostra.

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados para os percentuais de fases obtidos nas amostras sintetizadas e suportadas. Percebe-se que o percentual da espécie LaFeO₃ incrementa com a quantidade de lantânio adicionada a amostra durante a síntese, exceto para a amostra com y = 0,2. Os percentuais de fases relativos ao Fe₂O₃ e ao CuO, por outro, são inversamente proporcionais a quantidade de lantânio adicionada, indicando a substituição destas fases pela perovskita LaFeO₃ durante a síntese.

Tabela 4.7 - Identificação de fases para as perovskitas suportadas em Nb₂O₅.

Amostra	Fases (%)				
	LaFeO ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ CuO ₄
CuFe ₂ O ₄	-	1,03	1,14	0,71	97,12
La _{0,2} Cu _{0,003} Fe _{0,22} O _{0,63}	93,15	2,94	1,14	2,77	-
La _{0,4} Cu _{0,01} Fe _{0,46} O _{1,29}	62,98	16,88	4,37	15,77	-
La _{0,6} Cu _{0,01} Fe _{0,67} O _{1,91}	78,21	6,93	3,02	11,84	-
La _{0,8} Cu _{0,02} Fe _{0,87} O _{2,52}	84,13	5,07	2,59	8,21	-
LaCu _{0,02} Fe _{1,08} O _{3,14}	90,15	4,12	1,56	4,17	-

4.1.3. Avaliação morfológica

Para encontrar diferenças morfológicas nas amostras sintetizadas em função da adição de lantânio e do suporte, foram realizadas análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas seguintes amostras: Cu_{0,4}Fe_{0,6}O₃; Cu_{0,4}Fe_{0,6}O₃/Nb₂O₅; LaCu_{0,4}Fe_{0,6}O₃ e LaCu_{0,4}Fe_{0,6}O₃/Nb₂O₅, que representam os catalisadores suportado/não suportado com ausência de lantânio e teores máximos de lantânio para amostras suportadas e não suportadas.

A microestrutura apresentada em todas as amostras avaliadas indica que as dimensões das partículas estão na região de sub-micron e em forma de aglomerados resultando em uma estrutura aberta ou porosa.

Na Figura 4.3 é apresentada a morfologia da amostra Cu_{0,4}Fe_{0,6}O₃, com aumento de 2000 X. Percebe-se a presença de partículas extremamente finas e uniformes em forma de aglomerados. Existem indícios de sinterização de partículas em virtude da presença de fronteiras e formação de pescoços, corroborando os resultados do tamanho do cristalito apresentados na Tabela 4.3.

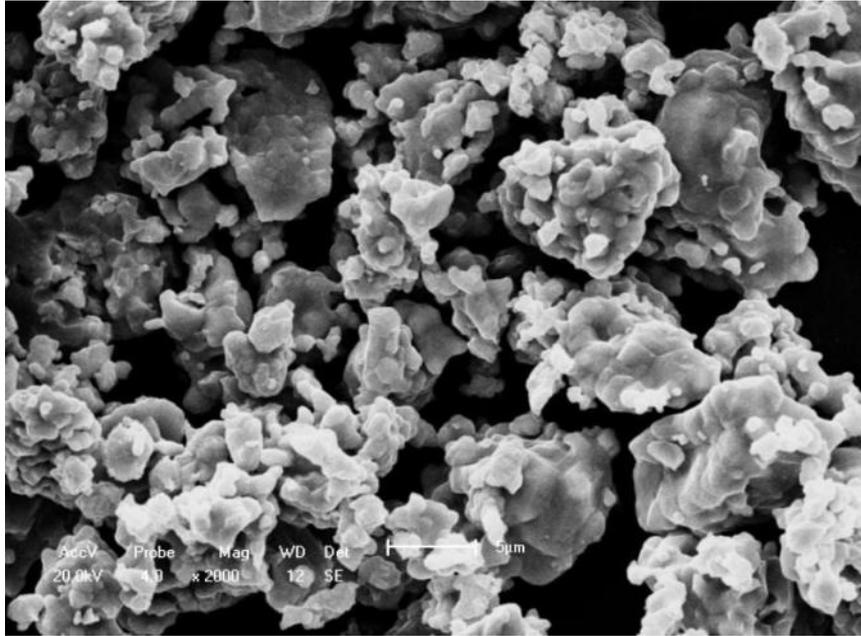


Figura 4.3 - Morfologia da amostra $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$

Na Figura 4.4, é apresentada a morfologia da amostra $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$, com aumento de 2000 x. Novamente é identificada sinterização entre as partículas, pois existe formação de pescoços e fronteiras bem delineadas. Observou-se também a formação de fases distintas entre os aglomerados, indicando que o Nb_2O_5 realmente está suportando a fase Fe_2CuO_4 .

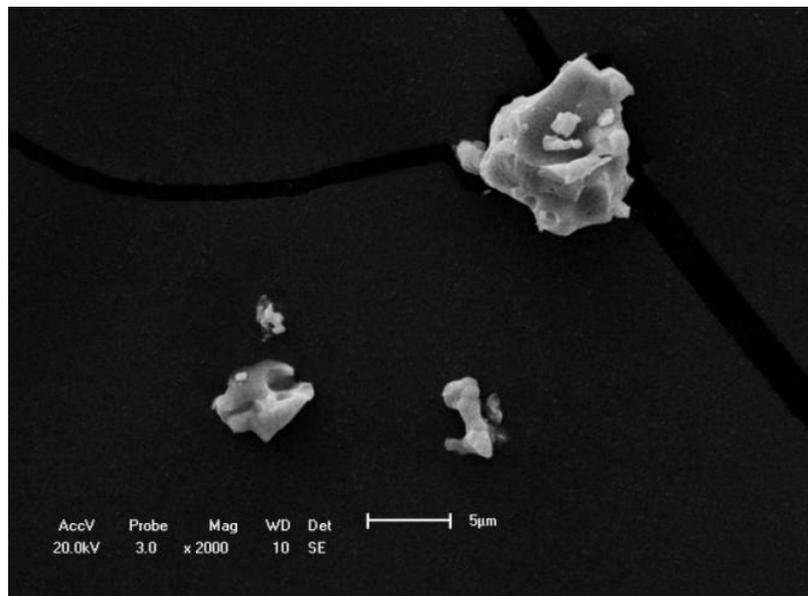


Figura 4.4 - Morfologia da amostra $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Na Figura 4.5, é apresentada a morfologia da amostra $\text{LaCu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ com ampliação de 5000 X. A introdução de lantânio na amostra favorece a formação de aglomerados esféricos e uniformes que se agrupam em estrutura maior.

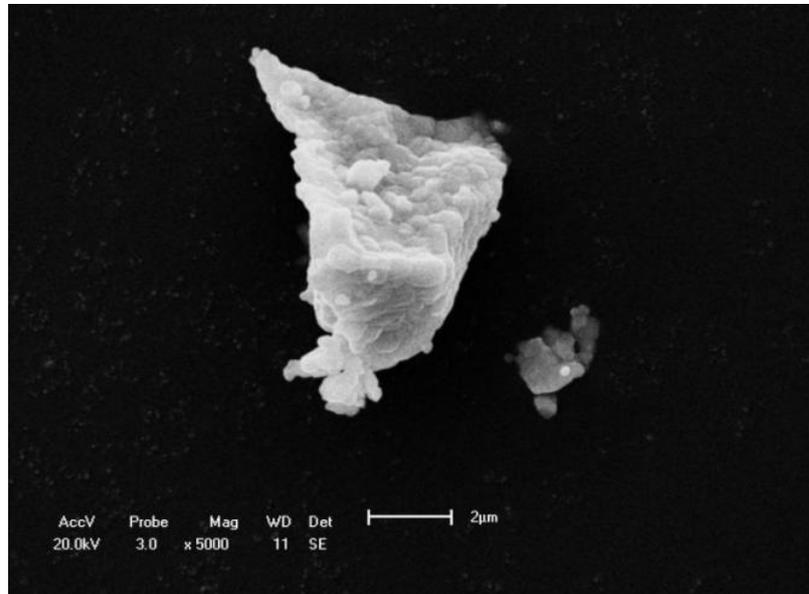


Figura 4.5 - Morfologia da amostra $\text{LaCu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$

Na Figura 4.6 é apresentada a morfologia da amostra $\text{LaCu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com ampliação de 5000 X. A introdução do suporte resulta em fases distintas de sinterização, pois se visualiza a presença de duas fases com morfologias distintas.

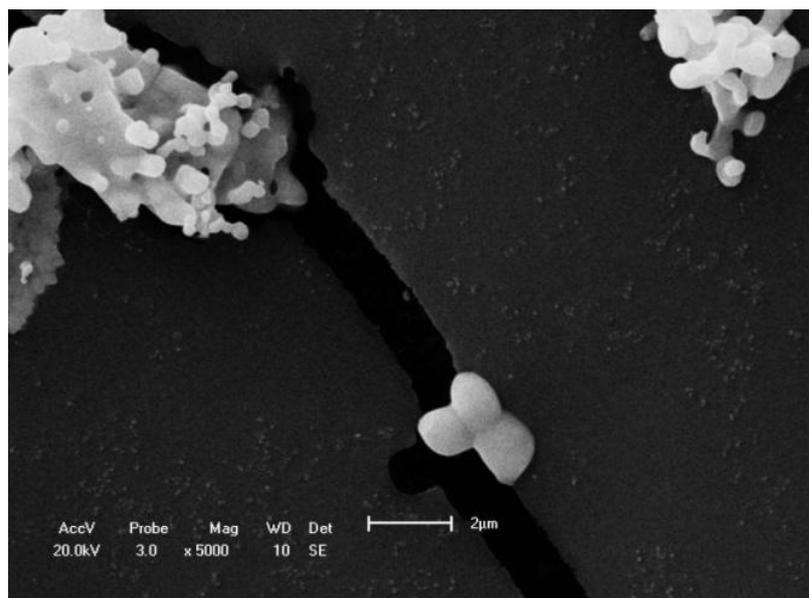


Figura 4.6 - Morfologia da amostra $\text{LaCu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

4.1.4. Determinação das áreas superficiais através do método de BET

Em geral, a área superficial de perovskitas obtida através de métodos químicos, varia em torno de $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (SILVA, 2004). Neste trabalho, os resultados das áreas superficiais para as amostras, são apresentados na Figura 4.7. Se observa que apesar do suporte ter sofrido drástica redução em sua área – de $34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (FABIANO, 2006) para $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ - a série de catalisadores suportados, apresenta áreas relativamente maiores que as amostras não suportadas.

Ao calcinar amostras de perovskitas nas temperaturas de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $950 \text{ }^\circ\text{C}$, (BEDEL, ROGER, *et al.*, 2005), verificaram que o incremento da temperatura reduzia a área específica das amostras estudadas. Deste modo, a redução nas áreas dos materiais obtidos neste trabalho, está relacionada com a sinterização das partículas das amostras na etapa de calcinação. Este fato é corroborado pela avaliação de microscopia eletrônica, conforme já discutido.

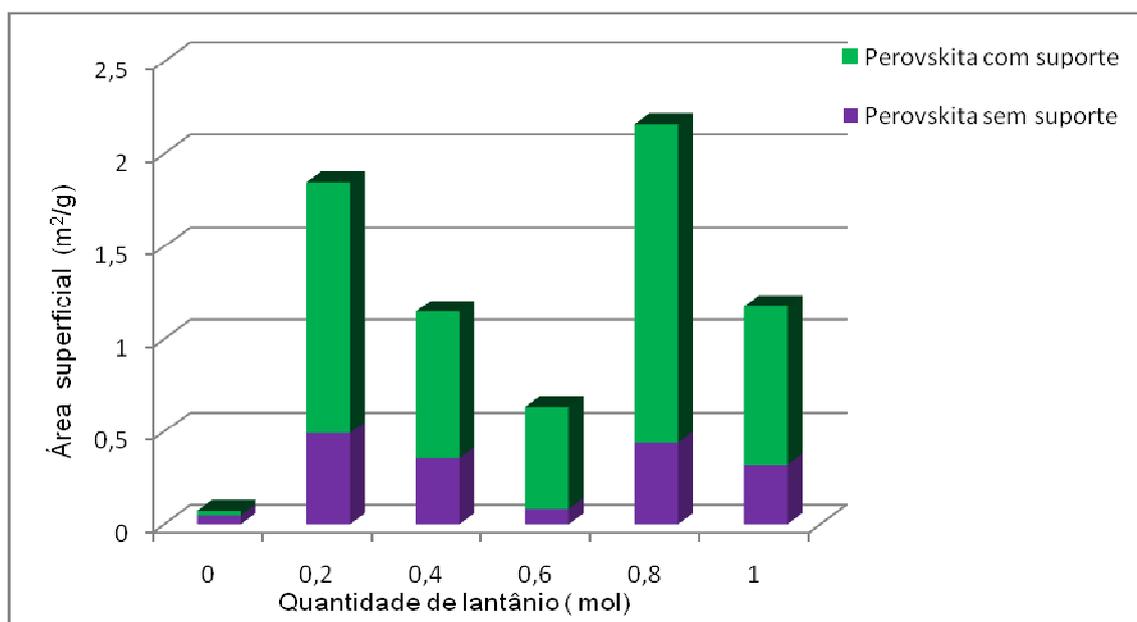


Figura 4.7 - Áreas para as perovskitas com e sem suporte

Com exceção da amostra com $y = 0,6$, as áreas específicas das amostras não suportadas são incrementadas significativamente com a inserção de lantânio, chegando a aumentar entre 7 e 12 vezes quando comparadas com a amostra isenta de lantânio. Foi verificado em trabalho (BEDEL, ROGER, *et al.*, 2005), que a área da perovskita estudada, incrementava com o aumento do teor de lantânio.

Para o caso das amostras suportadas, a área incrementou em até 70 vezes quando comparado com a amostra não suportada. Os resultados de microscopia eletrônica reiteram o fato de o suporte minimizar os efeitos decorrentes da sinterização entre as partículas do material.

4.1.5. Redução com Temperatura Programada - TPR

Uma vez que o metal é a fase ativa na síntese de *Fischer-Tropsch*, atenção especial deve ser dada a redução do catalisador. Os perfis da redução dos materiais sintetizados estão representados na Figura 4.8.

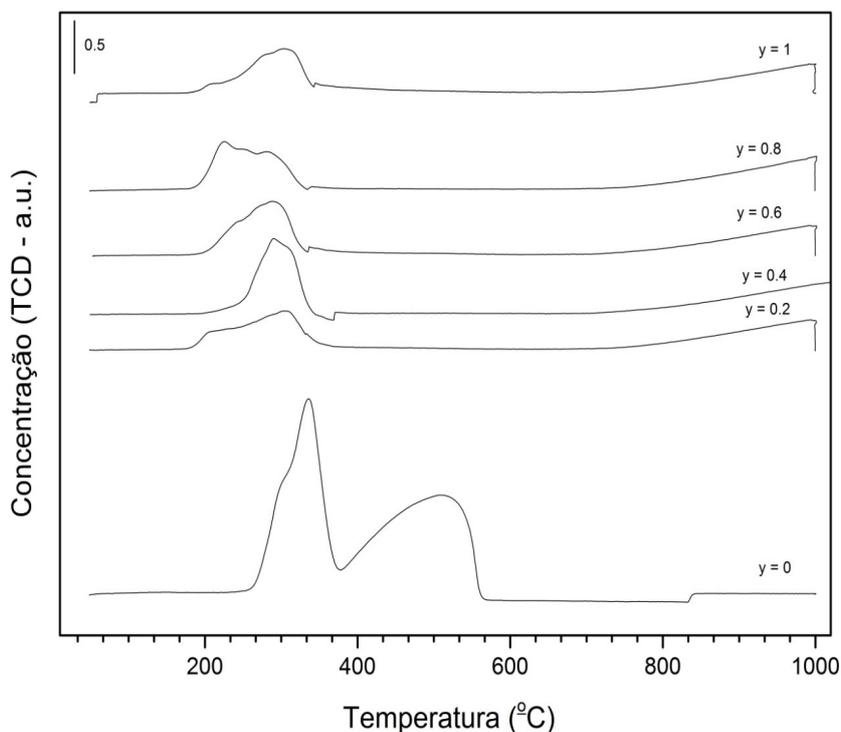


Figura 4.8 - Perfis de TPR para as perovskitas sintetizadas.

Na Tabela 4.8, são apresentados os eventos de redução ocorridos e suas respectivas temperaturas. Os resultados foram obtidos através da deconvolução dos perfis de TPR que são apresentados na Figura 4.8. A série de catalisadores sem introdução do suporte apresenta três principais eventos de redução.

Para a série de catalisadores com lantânio, pequenos desvios nos perfis de temperaturas de redução são observados. A redução simultânea de Fe_2O_3 e CuO ocorre em

relações de raio atômico Fe:Cu menor que 60:40. Para o caso de altas relações entre os raios do Fe:Cu, dois picos distintos são observados no TPR devido sua segregação (JIN e DATYE, 2000). Nas condições de segregação, a característica de dissociação do hidrogênio decresce, atingindo um baixo grau de redução do óxido de ferro, que eventualmente reduz a capacidade catalítica. Os resultados de TPR e as atividades dos materiais presentes neste trabalho correlacionam bem estas observações.

Tabela 4.8 - Eventos ocorridos na redução da série de perovskitas sintetizadas

Amostra	Evento	T (K)	Volume (mLg _{solid} ⁻¹)	%
y = 0	CuO == Cu ₂ O	568	73,8	20,7
	Fe ₂ O ₃ == Fe ₃ O ₄	609,35	171,6	48,1
	Fe ₂ CuO	784,48	111,1	31,1
y = 0,2	Cu ²⁺ == Cu ¹⁺	497,25	41,3	25,5
	Fe ₂ O ₃ == Fe ₃ O ₄	579,85	29	17,9
	LaFeO ₃	1274,6	91,4	56,5
y = 0,4	Cu ¹⁺ == Cu ⁰	563,75	68,7	43,5
	Fe ₂ O ₃ == Fe ₃ O ₄	1315	89,3	56,5
	LaFeO ₃	1265,5	83,2	58,6
y = 0,6	Cu ²⁺ == Cu ¹⁺	525,75	27,1	19,1
	Cu ¹⁺ == Cu ⁰	561,95	31,6	22,2
	Fe ₂ O ₃ == Fe ₃ O ₄	1265,5	83,2	58,6
	LaFeO ₃	1274,4	85,1	59,2
y = 0,8	Cu ²⁺ == Cu ¹⁺	498,55	25,5	17,8
	Cu ¹⁺ == Cu ⁰	553,15	33,1	23
	Fe ₂ O ₃ == Fe ₃ O ₄	582,25	25,2	17,5
	LaFeO ₃	1273,5	83,9	58,3
y = 1,0	Cu ¹⁺ == Cu ⁰	567,85	34,7	24,1
	Fe ₂ O ₃ == Fe ₃ O ₄	582,25	25,2	17,5
	LaFeO ₃	1273,5	83,9	58,3

No caso dos catalisadores suportados em Nb₂O₅, os principais eventos de redução ocorridos e suas respectivas temperaturas após deconvolução dos perfis de TRP são apresentados na Tabela 4.9 e na Figura 4.9. A série de catalisadores suportados apresenta

quatro principais eventos de redução. Percebe-se um deslocamento das temperaturas de redução para valores maiores que os apresentados na Figura 4.8, assim como uma redução no consumo de hidrogênio para as respectivas zonas de redução.

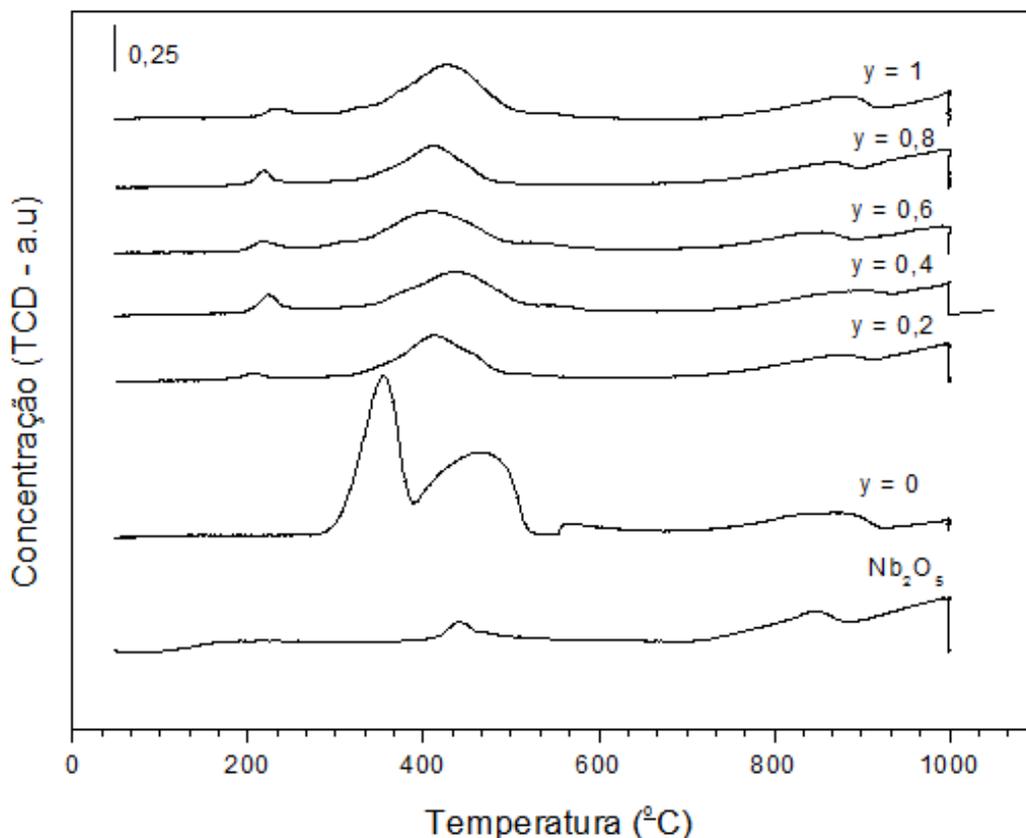


Figura 4.9 - Perfis de TPR para as perovskitas sintetizadas suportadas em Nb_2O_5 .

Na Figura 4.9 é apresentado ainda o perfil de redução do suporte puro que possui o primeiro evento em uma pequena faixa de temperatura, por volta de 440 °C. Os eventos ocorridos durante a redução estão na Tabela 4.9. A redução do Nb_2O_5 é mais difícil do que a do Fe_2O_3 . A redução completa do óxido de nióbio puro com hidrogênio é iniciada por volta de 845 °C, entretanto a redução do *bulk* de Nb_2O_5 para Nb_2O_4 ocorre a 1300 °C (Wachs *et al.*, 2000). Os picos em 992 °C e 1000 °C, mostram mais dois estágios de redução deste suporte. Comparando as temperaturas de redução apenas do suporte com os demais catalisadores, observa-se que na presença de La o primeiro pico de redução referente ao CuO é deslocado para temperaturas menores, assim como o pico referente a redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 .

Outro dado importante a ser observado, refere-se a quantidade de hidrogênio consumido, que diminui significativamente quando comparado aos catalisadores não suportado, o que já era esperado, pois a relação de perovskita nestas amostras é de 50 %, de acordo com a metodologia de preparo.

Tabela 4.9 - Eventos ocorridos na redução da série de perovskitas sintetizadas suportadas em Nb₂O₅.

Amostra	Evento ocorrido na redução	T (K)	Volume (mLg _{solid} ⁻¹)	%
Nb ₂ O ₅		715	6	9,3
	Nb ₂ O ₅	1119	11,2	17,2
	NbO ₂	1265	16,7	25,6
		1273	31,3	47,1
y = 0	Cu ⁺ → Cu ⁰	603	50,3	32,8
	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄	718	68,6	44,8
	Nb ₂ O ₅	1090	12,6	8,2
		1123	3,9	2,5
	LaFeO ₃	1273	17,5	11,4
y = 0,2	Cu ²⁺ → Cu ¹⁺	481	2,3	1,9
	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄	684	34,5	29,5
	Nb ₂ O ₅	1156	9,4	8
	LaFeO ₃	1273	70,6	60,4
y = 0,4	Cu ¹⁺ → Cu ⁰	496	3,8	3,3
	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄	714	37,3	32,4
	Nb ₂ O ₅	1174	11,9	10,4
	LaFeO ₃	1274	62,1	53,9
y = 0,6	Cu ²⁺ → Cu ¹⁺	490	3,3	3,1
	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄	688	30,8	28,8
	Nb ₂ O ₅	1127	30,1	28,1
	LaFeO ₃	1265	42,8	40
y = 0,8	Cu ²⁺ → Cu ¹⁺	491	4,6	4
	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄	684	29,1	25
	Nb ₂ O ₅	1139	25,6	22
	LaFeO ₃	1266	57,1	49
y = 1,0	Cu ¹⁺ → Cu ⁰	506	1,1	1,2
	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄	700	42,6	42,8
	Nb ₂ O ₅	1154	22,6	22,8
	LaFeO ₃	1272	33	33,2

Na Figura 4.10 são apresentados os consumos de hidrogênio para os materiais com e sem suporte. Conforme pode ser visualizado na Tabela 4.9 o uso do suporte resulta na geração de mais duas zonas de redução nos materiais sintetizados. Apesar deste fato, o uso do suporte diminui significativamente o consumo de hidrogênio, o que resulta em uma vantagem do

ponto de vista industrial, pois na etapa de redução do material, uma quantidade menor deste insumo será usada. Enquanto o incremento na quantidade de lantânio nas amostras não suportadas reduz o consumo de hidrogênio em 3 vezes na primeira zona de redução (ZR1) e 2 vezes na zona de redução 2 (ZR2), o efeito combinado do suporte e lantânio, proporciona uma redução no consumo de hidrogênio entre 25 e 60 vezes dependendo do valor de lantânio presente na amostra.

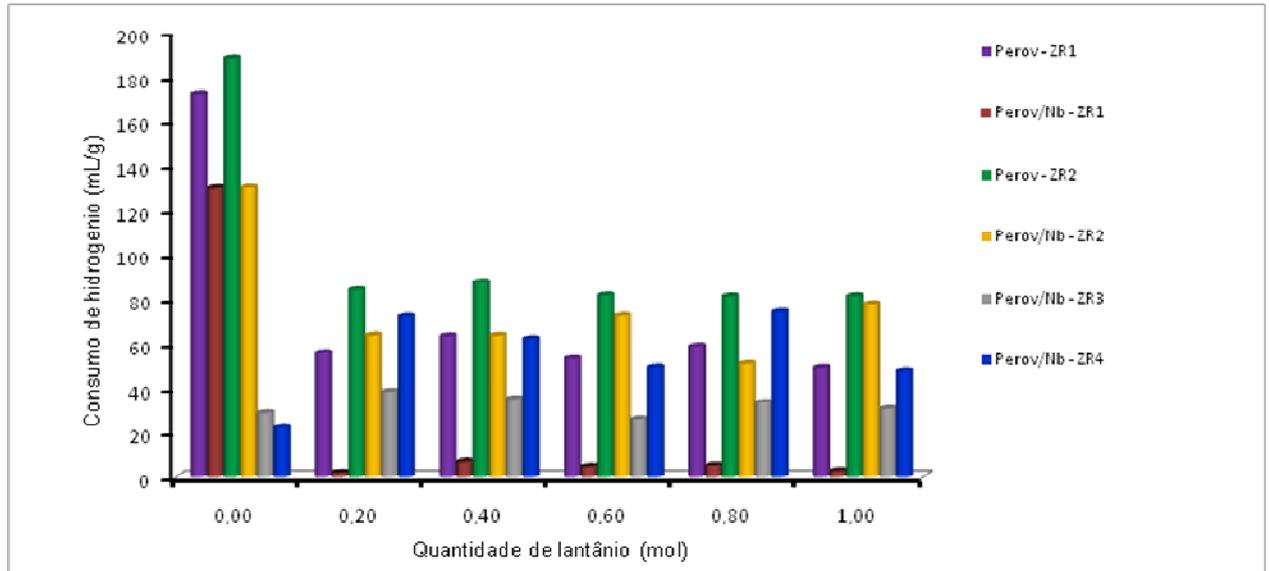


Figura 4.10 - Consumo de hidrogênio durante redução das perovskitas

4.2. Definição dos parâmetros reacionais

4.2.1. Definição da pressão de reação

Na Tabela 4.10 são apresentados os dados para a distribuição de produtos decorrente dos testes com as variáveis descritas na Tabela 3.6. Para as reações de 1 a 3. Verifica-se que o incremento da pressão para 20 bar (reação 3), favoreceu uma maior conversão para o CO e para o H₂, conforme já esperado. Um pequeno incremento na seletividade para os hidrocarbonetos formados também foi obtido com o aumento da pressão. Nesta condição, uma menor concentração de CO₂ foi obtida, logo, o valor de 20 bar foi definido para a realização dos testes operacionais para a série completa das perovskitas com e sem suporte.

Tabela 4.10 - Parâmetros obtidos com a variação de pressão.

Tabela 4.10 - Parâmetros obtidos com a variação de pressão.

Resultados		Reação 1	Reação 2	Reação 3
		(8 bar)	(14 bar)	(20 bar)
Dist. de produtos (%)	Conversão CO	4,29	9,56	17,03
	Conversão H ₂	7,92	17,02	30,46
	Óleo Leve	11	3	2
	Óleo Pesado	10	14	4
	Produtos Gasosos	65	64	69
	Água	14	19	25
Dist. de produtos (%)	CO ₂	73,3	71,4	68,4
	CH ₄	13,6	14,7	15,8
	C ₂	3,6	4,1	4,6
	C ₃	5,9	6,3	7,2
	C ₄	2,6	2,2	2,4
	C ₅₋₁₀	1,0	1,2	1,5

4.2.2. Definição da temperatura de reação

Os resultados para os testes exploratórios para as reações de 3 a 5, são apresentados na Tabela 4.11. A maior temperatura usada foi de 340 °C e resultou em uma maior conversão de H₂ e CO, conforme esperado. Esta temperatura favoreceu a produção de hidrocarbonetos pesados e não influenciou de forma significativa na produção de hidrocarbonetos leves.

Tabela 4.11 - Parâmetros obtidos com a variação da temperatura

Resultados		Reação 3 (T= 280 °C)	Reação 4 (T= 310 °C)	Reação 5 (T= 340 °C)
Dist. de produtos (%)	Conversão CO	17,03	21,72	27
	Conversão H ₂	30,46	33,43	37,22
	Óleo Leve	2	2	0
	Óleo Pesado	4	12	37
	Produtos Gasosos	69	76	57
	Água	25	10	6
Dist. de produtos (%)	CO ₂	68,4	73,33	68,6
	CH ₄	15,8	15,63	19,9
	C ₂	4,6	4,01	4,1
	C ₃	7,2	5,01	4,8
	C ₄	2,4	1,23	1,4
	C ₅₋₁₀	1,5	0,8	1,24

4.2.3. Definição da velocidade espacial

Os dados obtidos para as reações de 5 a 7, são apresentados na Tabela 4.12. Perceber-se que os valores para as conversões de CO e de H₂ sofrem incremento com o aumento da velocidade espacial, porém, o volume de hidrocarbonetos gasosos formado é bastante elevado, chegando quase a 90 %. Além disto, a produção de hidrocarbonetos na fase líquida (óleo) atinge apenas 5 %. Deste modo, foi adotada a velocidade espacial igual a 4 h⁻¹ (reação 5) para a condução dos demais ensaios.

Tabela 4.12 - Parâmetros obtidos com a variação da Velocidade Espacial (GHSV) de Reação

Resultados		Reação 5 (GHSV = 4 h ⁻¹)	Reação 6 (GHSV = 5 h ⁻¹)	Reação 7 (GHSV = 6 h ⁻¹)
Seletividade Global (%)	Conversão CO	27	20,7	27,3
	Conversão H ₂	37,22	28,26	40,15
	Óleo Leve	0	0	0
	Óleo Pesado	37	40	5
	Produtos Gasosos	57	52	89
	Água	6	8	6
Seletividade Molar (%)	CO ₂	68,6	62,33	62,08
	CH ₄	19,9	28,43	30,59
	C ₂	4,1	3,51	2,83
	C ₃	4,8	3,67	2,92
	C ₄	1,4	1,23	0,99
	C ₅₋₁₀	1,24	0,83	0,58

4.2.4. Definição da relação H₂/CO

Os resultados obtidos na definição da relação H₂/CO são apresentados na Tabela 4.13. Deve-se levar em conta que nas duas últimas reações (8 e 9) a válvula de controle restringiu um pouco a passagem de gás resultando em uma menor vazão de saída, o que pode ter “mascarado” este resultado.

O critério que levou a manter a razão H₂/CO = 0,67 foi a menor concentração de CO₂ e a maior produção de óleo pesado.

Tabela 4.13 - Parâmetros obtidos com a variação da razão H₂/CO

Resultados		Reação 7	Reação 8	Reação 9
		(H ₂ /CO = 0,67)	(H ₂ /CO = 1,0)	(H ₂ /CO = 1,33)
Dist. de produtos (%)	Conversão CO	27,3	89,75	95,48
	Conversão H ₂	40,15	83,07	79,86
	Óleo Leve	0	5	5
	Óleo Pesado	5	1	1
	Produtos Gasosos	89	89	84
	Água	6	5	10
Dist. de produtos (%)	CO ₂	62,08	70,22	65,36
	CH ₄	30,59	21,14	23,82
	C ₂	2,83	3,38	4,05
	C ₃	2,92	3,9	4,78
	C ₄	0,99	0,7	0,87
	C ₅₋₁₀	0,58	0,66	1,12

4.3. Avaliação dos testes catalíticos com as séries de perovskitas produzidas com e sem suporte

Os resultados das condições de reações foram pressão igual a 20 bar, temperatura de 340 °C, velocidade espacial de 4 h⁻¹ e relação H₂/CO de 0,67.

4.3.1. Conversão de H₂: Influência do teor de lantânio, do suporte e das fases presentes nas amostras

Sabe-se que a substituição de um ion tri-valente por um bivalente (ou tetravalente) na posição A da perovskita é seguida por uma alteração do estado de oxidação do cátion metálico

presente na posição B. Um dos resultados desta substituição é a alteração das propriedades catalíticas da perovskita, um a vez que, a mudança no estado de oxidação no sítio B induz defeitos na estrutura que dependem do cátion metálico (WU, YU, *et al.*, 1989), (YU, GAO, *et al.*, 1992). Este fato fornecerá indícios do comportamento que será visto a seguir.

A conversão do H₂ sobre La_yCu_{0,4}Fe_{0,6}O_{3±δ} como função da carga de lantânio e da introdução do suporte é apresentada na Figura 4.11. Observa-se que a adição de lantânio ao óxido misto de ferro e cobre (perovskita RP), diminui significativamente (50 %) a conversão de H₂ na amostra sem suporte. Dentre as amostras com lantânio, a conversão nesta série passa por um valor mínimo de 3,6 % para y = 0,4 e alcança valor máximo de 16,5 % para y = 1. Nas amostras suportadas estes valores são 15,35 % para y = 0,6 e 17,8 % para y = 1, respectivamente.

Apenas a introdução do suporte na perovskita Fe₂CuO₄ (y = 0) já reduz a conversão de H₂ de 37% para 20%. Este fato provavelmente está associado ao fato da não adsorção do oxigênio ou redução da capacidade de dissociação do oxigênio no catalisador (NITADORI e MISONO, 1985), ou ainda a redução dos sítios ativos disponíveis para a reação.

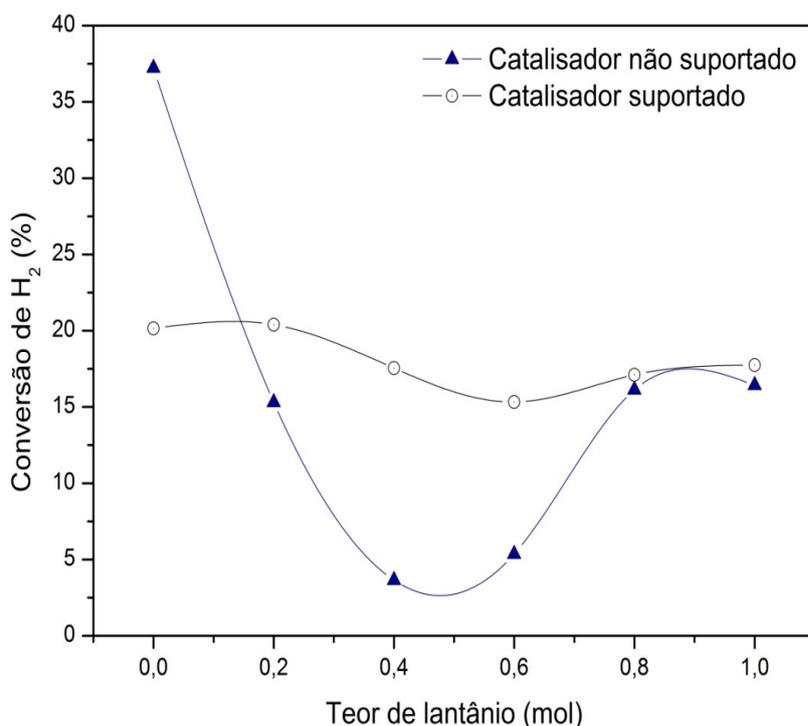


Figura 4.11 - Conversão de H₂ em função da quantidade de lantânio para as amostras com e sem suporte.

A avaliação dos resultados das conversões de H_2 apresentados na Figura 4.12 e na Figura 4.13 será feita através da introdução dos distintos percentuais das fases presentes em cada amostra e já listados na Tabela 4.4 e na Tabela 4.7.

Na Figura 4.12 é apresentada a conversão de H_2 em função da variação do teor de lantânio nas amostras e dos respectivos percentuais das fases presentes. A amostra contendo apenas a perovskita com fórmula global Fe_2CuO_4 (isenta de lantânio) proporciona uma conversão de hidrogênio de 37 %. Ao incorporarmos lantânio na composição química da amostra durante a síntese, a fase Fe_2CuO_4 , deixa de existir, dando origem a perovskita do tipo $LaFeO_3$. Uma incorporação de 0,4 mol de lantânio na composição química do catalisador, resulta em uma amostra com 92 % de fases $LaFeO_3$. A conversão de H_2 para este teor de lantânio é o menor da série, alcançando 3,67 %, o que implica em uma redução de 90 % quando comparada com a amostra isenta da lantânio.

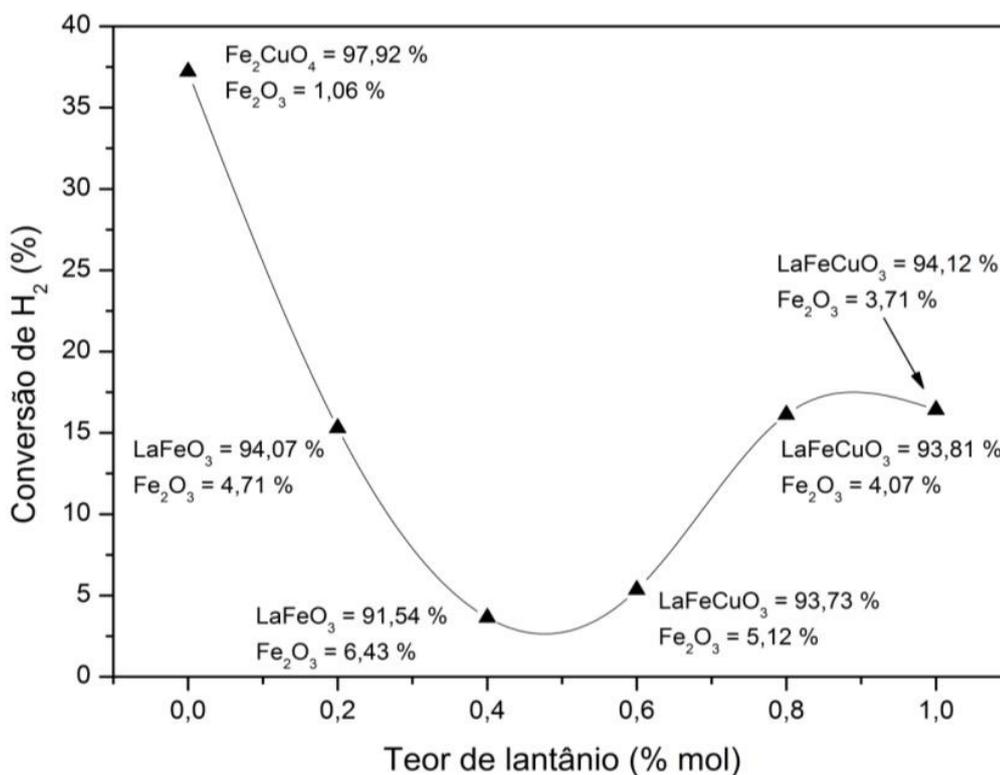


Figura 4.12 - Influência das fases presentes na amostra na conversão de H_2 .

Conforme citado anteriormente, a menor conversão ocorre para a amostra com a introdução de 0,4 mol de lantânio na estrutura da perovskita. Esta amostra apresenta também a menor cristalinidade dentre as amostras sintetizadas. De acordo com (VOORHOEVE, JOHNSON, *et al.*, 1977), a oxidação do CO ocorre no íon metálico da superfície da

perovskita, logo a atividade catalítica para a oxidação do CO depende sensivelmente do íon metálico e da cristalinidade da superfície do material. Esta relação entre conversão e cristalinidade, com exceção da amostra que apresenta 0,6 mol de lantânio, pode ser observada confrontando-se os dados existentes na Figura 4.11 e na Tabela 4.3.

Na Figura 4.12 verifica-se ainda que a conversão de H₂ é diretamente proporcional ao percentual existente de LaFeO₃ na amostra. É claro que apenas este resultado não deve ser levado em conta para a definição do melhor catalisador para o processo. O estudo da seletividade para os produtos desejados também deverá ser levado em conta.

Na Figura 4.13 são apresentados os resultados de conversão do H₂ em função do teor de lantânio e da introdução do suporte nas amostras sintetizadas.

Comparando apenas os resultados da Figura 4.13, percebe-se que não há redução significativa na conversão de H₂, pois se tem conversão de 20,17 % para a amostra com y = 0 e 15,38 % para a amostra com y = 0,6, resultando em um decréscimo de apenas 4,8 % .

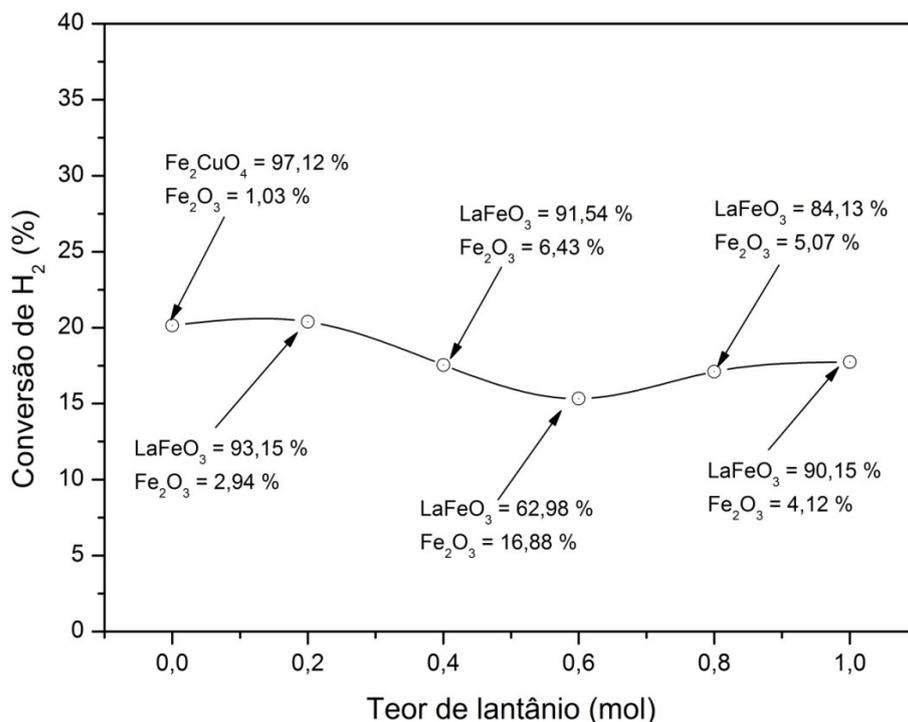


Figura 4.13 - Influência das fases presentes nas amostras suportadas na conversão de H₂.

A perovskita está dispersa no Nb₂O₅ em uma proporção de 1:1, sendo assim, para uma mesma massa de catalisador, o número de sítios ativos cai pela metade, motivo pelo qual a

conversão de H₂ é reduzida em 50 % ao se comparar com a amostra não suportada. A influência do suporte Nb₂O₅ é muito importante já que distribui os sítios ativos de forma similar independente do teor de lantânio, diminui a aglomeração e a sinterização, além de manter a conversão de H₂ em torno de 20 %, independente do teor de lantânio.

4.3.2. Algumas Relações entre a carga de alimentação do reator e produtos obtidos

Os catalisadores também são ativos para a formação de dióxido de carbono (*water-gas-shift reaction*), devido principalmente a presença de ferro e cobre. Para compararmos a taxa de formação global de hidrocarbonetos (HC) e de dióxido de carbono (CO₂) em função da carga de CO na alimentação do reator é apresentado na Figura 4.14, as relações CO:HC e CO:CO₂, em função do teor de lantânio e do suporte. Dentre os materiais com lantânio, o pior caso é aquele que apresenta um teor de lantânio de 0,4, pois além de ser necessária uma elevada quantidade de reagentes para a obtenção de produtos, ocorre elevada produção de CO₂, indesejável ao processo. O melhor catalisador para produzir hidrocarbonetos é a perovskita Fe₂CuO₄ (y = 0), pois além de ser necessária uma menor quantidade de reagente para formação de produtos, a quantidade de CO₂ formada é a menor dentre todos os materiais estudados.

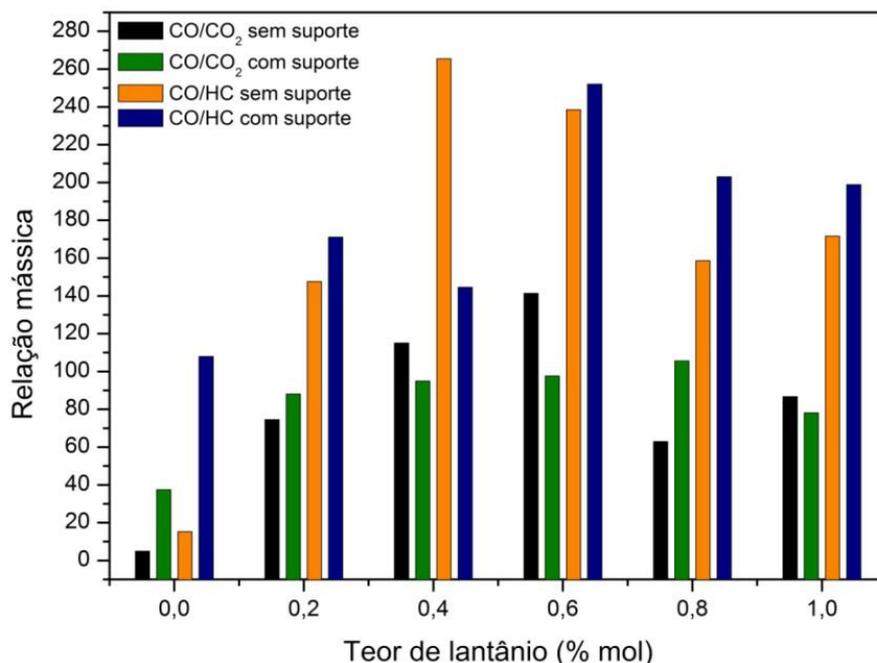


Figura 4.14 - HC e CO₂ formado por conversão de CO como função do conteúdo de lantânio para catalisadores suportados e não suportados.

4.3.3. Cinética na produção de CO₂

Na Figura 4.15, são apresentados os perfis da cinética de produção de CO₂ com a série de catalisadores sem suporte. O primeiro pico dos perfis, está relacionado a redução do catalisador conforme descrito no procedimento experimental. O CO₂ é produzido através da reação do CO com oxigênio adsorvido sobre o metal afastado da superfície. Em seguida o CO₂ é desorvido da superfície e o oxigênio novamente se adsorve ao íon metálico.

Para $y = 0$, a produção de CO₂ atinge um máximo de 1,1 mmol (gráfico menor), sofrendo decréscimo até 0,2 mmol após 20 h de reação. A introdução do lantânio nas amostras reduz a produção de CO₂, sendo neste caso benéfico para o processo, pois reduz a reação de WGS. As produções máximas de CO₂ para as amostras com lantânio, são obtidas com $y = 0,8$, onde temos os valores de 0,06 mmol e 0,11 mmol, para tempos de reação de 13 h e 28 h respectivamente, caracterizando dois estágios distintos de produção máxima de CO₂. Como temos diferentes sítios reacionais no material, este fato é justificável.

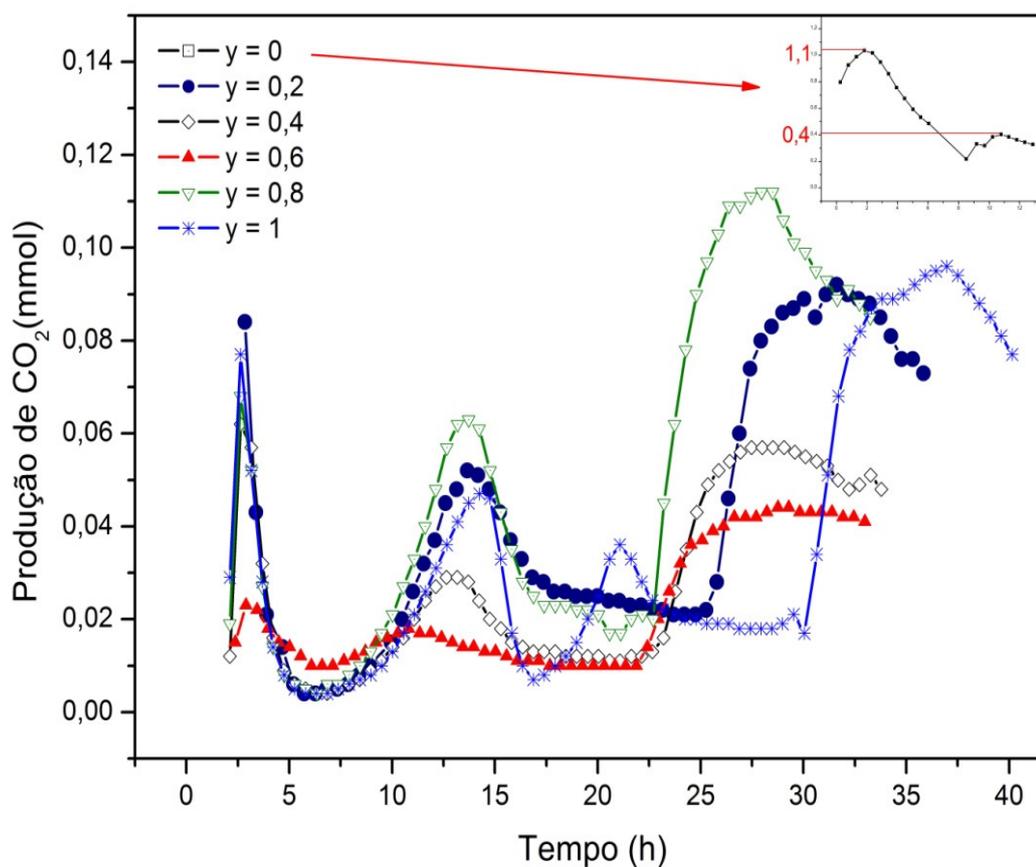


Figura 4.15 – Cinética de produção de CO₂ durante testes catalíticos para a série de perovskitas não suportadas.

O efeito da introdução do suporte nas amostras é apresentado na Figura 4.16. Percebe-se uma redefinição dos perfis de produção de CO_2 . Após 3 h de reação, tem-se produção em torno de 0,03 mmol e em torno de 17 h, se alcança a produção máxima de 0,25 mmol. Após total declínio da produção, o único catalisador que retoma a produção de CO_2 é óxido de cobre e ferro suportado.

Segundo o modelo proposto por (KRISHNAMOORTHY, LI e IGLESIA, 2002) este fato está relacionado a adsorção e dissociação de CO sobre a superfície do catalisador, onde o H_2 não tem nenhuma ação.

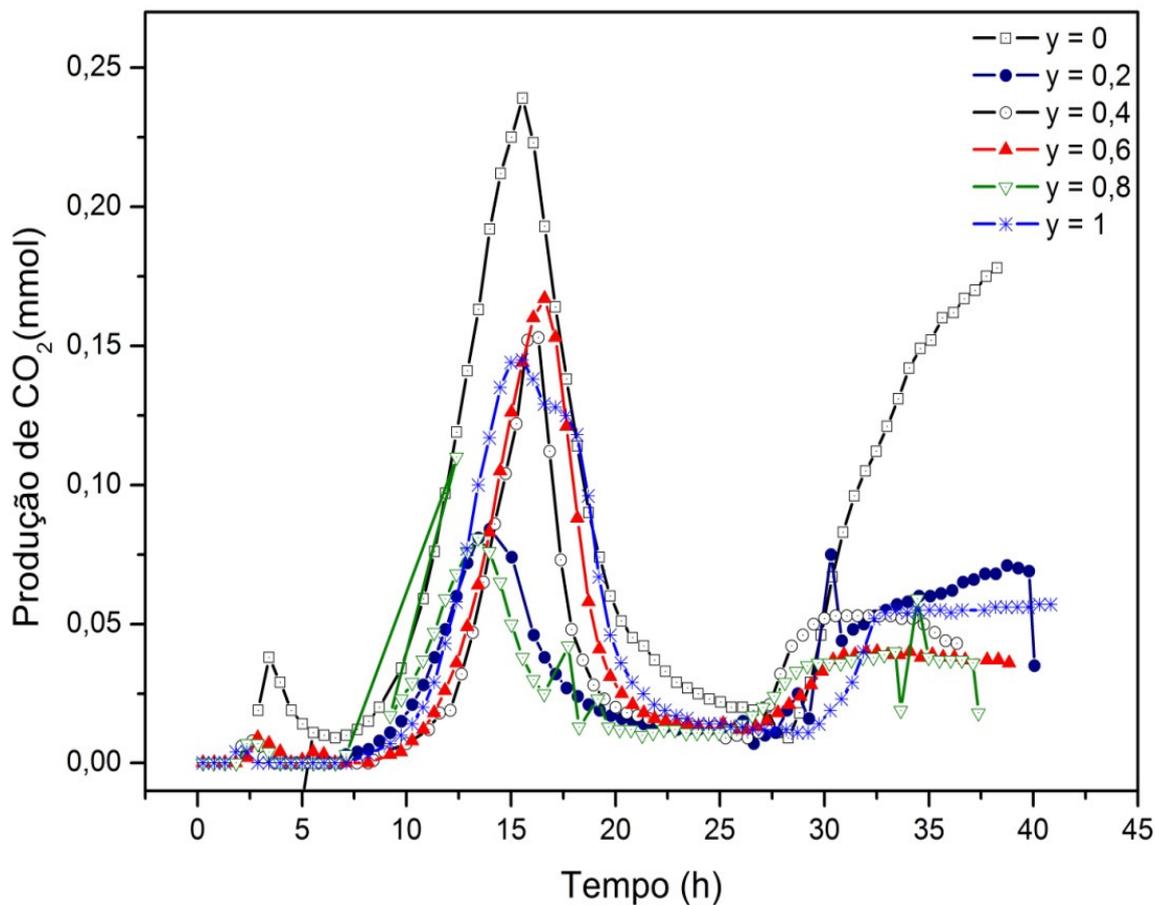


Figura 4.16 - Cinética de produção de CO_2 durante testes catalíticos para a série de perovskitas suportadas em Nb_2O_5 .

4.3.4. Seletividade

A distribuição de produtos em função do número de carbono é apresentada na Figura 4.17. Este tipo de distribuição não segue a expressão de Anderson-Shulz-Flory. Percebem-se claramente cortes bem definidos na produção de hidrocarbonetos leves e pesados. A perovskita mais seletiva para a obtenção de produtos leves foi aquela sintetizada com $y = 0,8$. O percentual de hidrocarbonetos leves (C_1-C_5) obtidos nos testes realizados com este material ficou em torno de 6 % para C_1-C_2 , apresentou um máximo de 17 % na produção de C_3 e depois decresceu até cerca de 3 % para a obtenção do C_6 . Para o caso da produção de hidrocarbonetos pesados, o catalisador com $y = 0,4$ foi o mais adequado. Percentuais em torno de 5, 13, 22, 39 e 5,4 % foram obtidos para os hidrocarbonetos C_{19} , C_{20} , C_{22} , C_{23} , C_{26} respectivamente. Esta série de catalisadores apresenta propriedades que permite, em função do teor de lantânio adicionado, a escolha da faixa de hidrocarboneto a ser obtida durante a reação.

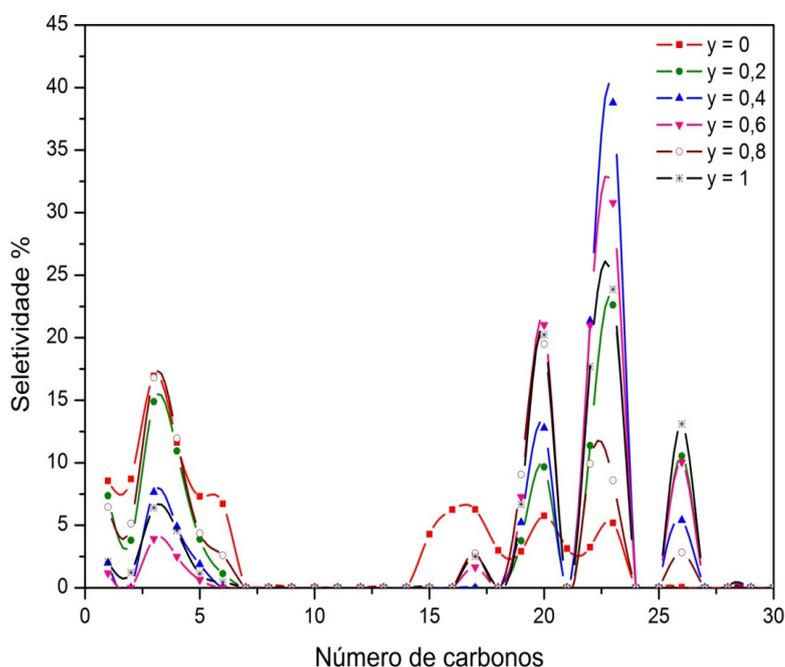


Figura 4.17 - Distribuição de produtos para amostras não suportadas. Tempo de reação 35 h.

A introdução do suporte, conforme pode ser observada na Figura 4.18, incrementa a seletividade para compostos leves de 5 % para 30 %, assim como direciona toda a produção de hidrocarbonetos para duas faixas bem distintas entre hidrocarbonetos leves (C_1-C_5) e pesados ($C_{20}-C_{23}$). Estes percentuais ficam em torno de 37 % para os compostos leves e 17 % para os hidrocarbonetos de maior peso molecular.

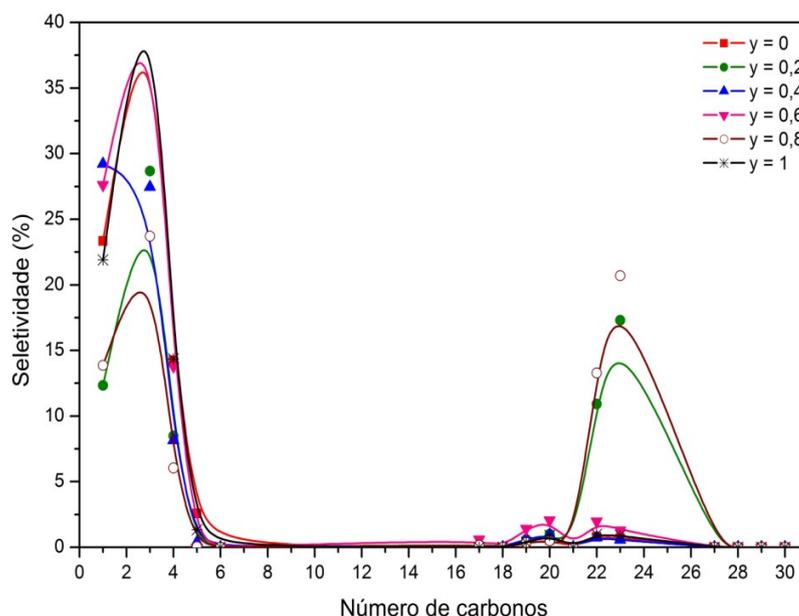


Figura 4.18 - Distribuição de produtos para amostras suportadas em Nb_2O_5 . Tempo de reação 35 h.

Na Figura 4.19 é apresentada a seletividade para hidrocarbonetos leves e pesados em função do teor de lantânio para perovskitas não suportadas. Percebemos que o catalisador com $y = 0,8$ possui seletividade acima de 90 % para produtos leves (C_1-C_6). O catalisador com $y = 0,6$ é o mais adequado para cortes de produtos pesados ($C_{17}-C_{26}$), pois sua seletividade foi acima de 80 % para esta faixa de produtos.

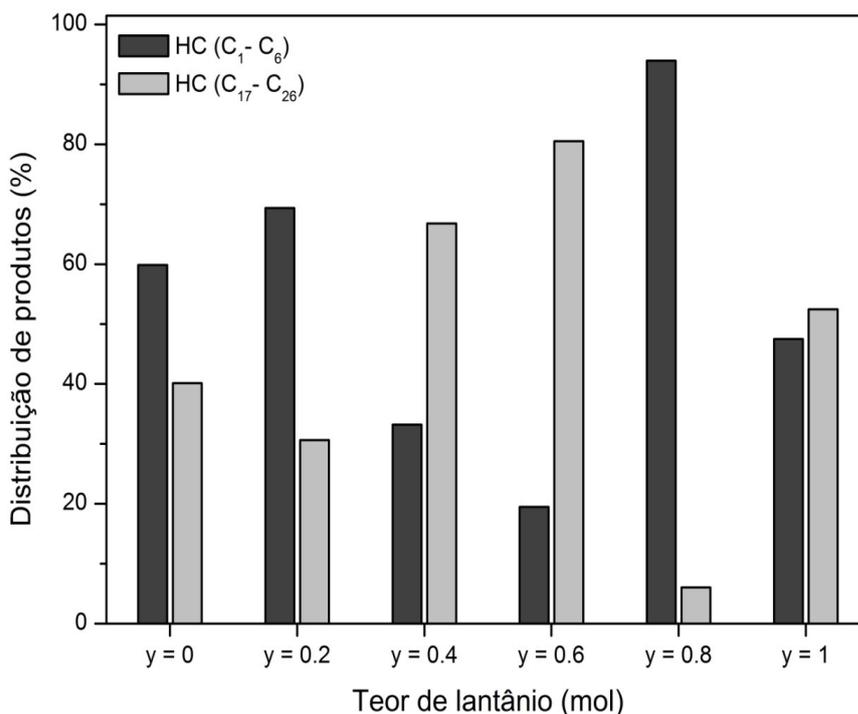


Figura 4.19 - Seletividade para hidrocarbonetos leves e pesados em função do teor de lantânio para perovskitas não suportadas. Tempo de reação 35 h.

Na Figura 4.20 é apresentada a seletividade para faixas de hidrocarbonetos leves e pesados em função do teor de lantânio para perovskitas suportadas em Nb_2O_5 . A introdução do suporte Nb_2O_5 nas perovskitas incrementa a produção de hidrocarbonetos leves ($\text{C}_1\text{-C}_6$) em todas as amostras da série estudada. A amostra com $y = 0$ apresentou maior seletividade para a produção de HC leves. Este fato está associado ao fato do percentual de fases desta amostra conter aproximadamente 98 % do composto Fe_2CuO_4 , assim como, ao caráter ácido do suporte.

As amostras com lantânio em sua composição favorecem o incremento da produção de hidrocarbonetos leves, sendo esta produção diretamente proporcional ao teor de lantânio na amostra, com exceção da amostra com $y = 0,8$.

De acordo com os dados obtidos, a produção de hidrocarbonetos leves em escala industrial, seria mais adequada com uso do catalisador isento de lantânio, uma vez que este apresentou seletividade na mesma faixa de grandeza que amostras com lantânio. É claro que outros parâmetros devem ser avaliados, tais como, vida útil do catalisador, resistência ao envenenamento, facilidades de síntese, custos, etc..

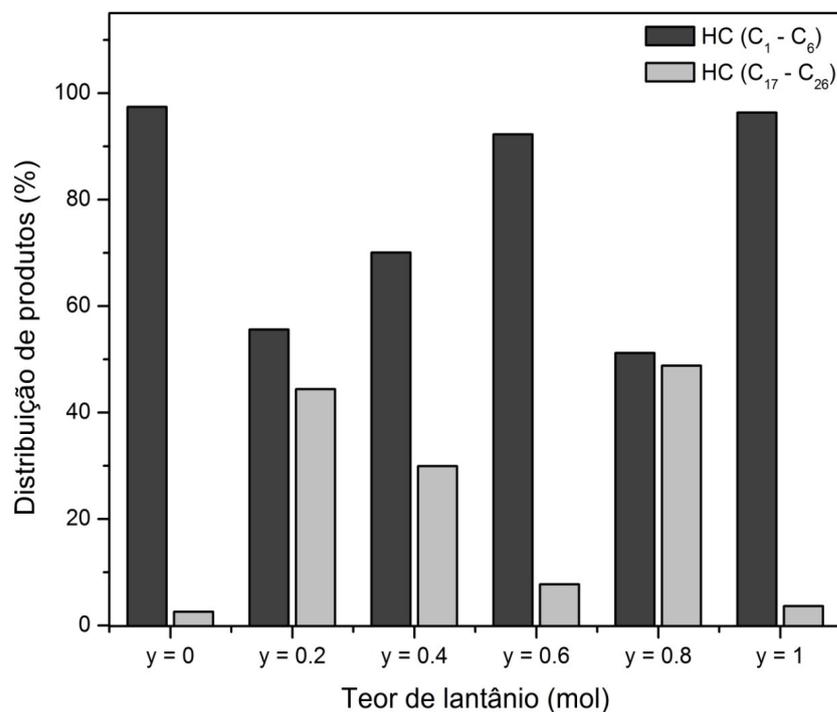


Figura 4.20 - Seletividade para hidrocarbonetos leves e pesados em função do teor de lantânio para amostras suportadas em Nb₂O₅. Tempo de reação 35 h.

Na Figura 4.21 é apresentada a correlação entre a adição de lantânio na amostra e a fração de hidrocarbonetos obtida. A introdução de lantânio reduz a seletividade a C₁, com exceção da amostra com y = 0,2, em toda a série estudada (y = 0,4; 0,6, 0,8 e 1). Para compostos na faixa de C₂₁₊ a introdução de lantânio, incrementa sensivelmente a seletividade.

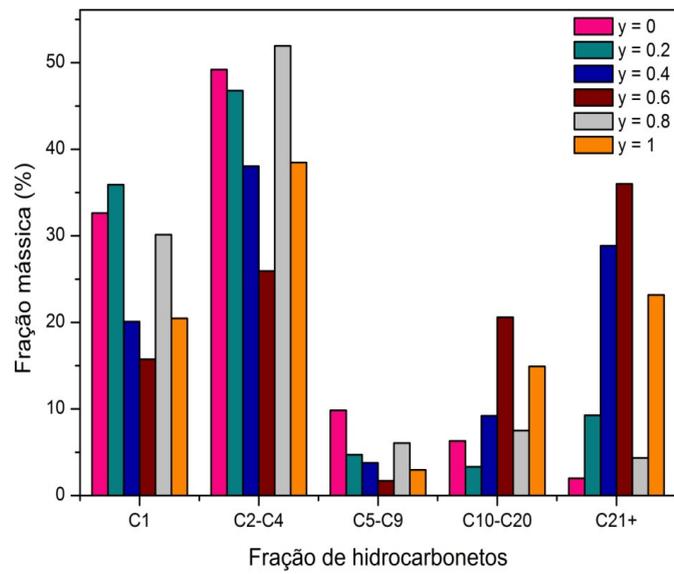


Figura 4.21 - Efeito da adição de lantânio na distribuição de produtos. Tempo de reação 35 h.

Na Figura 4.22 é apresentada a correlação entre a adição de lantânio nas amostras suportadas. A introdução do suporte, praticamente direcionou toda a produção de hidrocarbonetos para a faixa de C₁-C₄ e minimizou a produção de pesados.

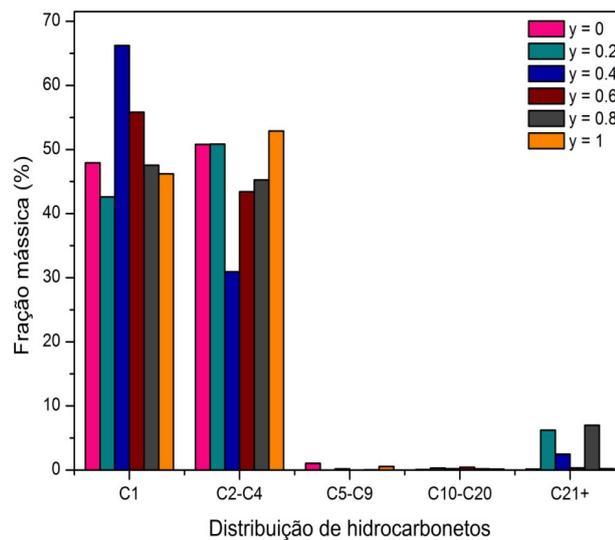


Figura 4.22 - Efeito da adição de lantânio nas perovskitas suportadas, sobre a distribuição de produtos. Tempo de reação 35 h.

4.3.5. Relação olefinas-parafinas

Na Figura 4.23 é apresentada a relação olefina-parafina (O/P) dos produtos obtidos em função do teor de lantânio. Esta relação é muito importante para se fazer uma avaliação econômica do processo e do tipo de catalisador a ser usado. Caso o objetivo do processo seja a obtenção de olefinas, esta relação deve ser a maior possível e/ou favorecer a produção de olefinas mais nobres. Dentre os catalisadores avaliados, aquele que contém 0,8 % de lantânio, foi o que proporcionou uma maior relação O/P. Em toda a série, a inserção de lantânio, favoreceu o incremento da relação O/P, quando comparado com o óxido de cobre e ferro isento deste metal. A relação O/P é diretamente proporcional a inserção de lantânio, para os valores de $y = 0,2; 0,4$ e $0,8$ %.

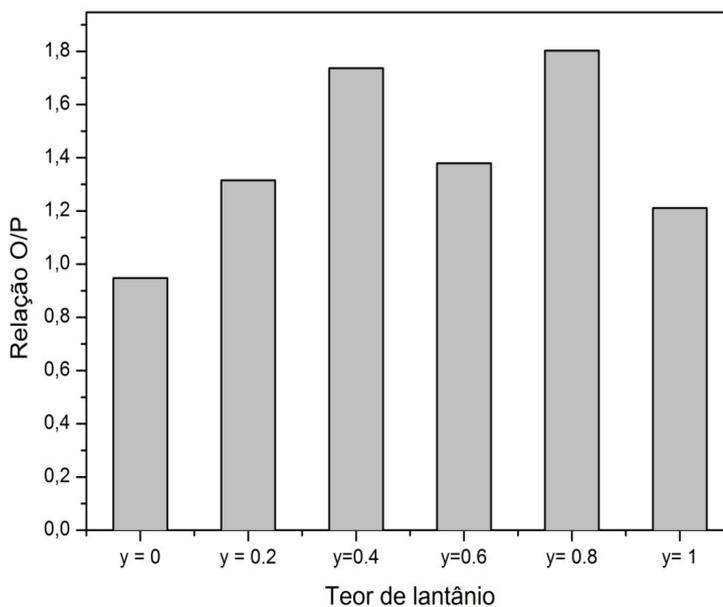


Figura 4.23 - Relação olefina/parafina em função do teor de lantânio. Tempo de reação 35 h.

Na Tabela 4.14 são apresentados os resultados resumidos de atividade e seletividade para a reação de *Fischer-Tropsch* sobre perovskitas a 340 °C e 20 bar, GHSV de 4 h⁻¹ e relação H₂/CO de 0,67.

A seletividade ao metano, com exceção da amostra com $y = 0,2$ mol de lantânio, ficou em torno de 20 % sendo levemente influenciada pelo teor de lantânio. A seletividade ao CO₂ ficou em torno de 70 % para as amostras com $y = 0$; $y = 0,4$, $y=0,6$ e $y = 1$. A baixa seletividade para os hidrocarbonetos na faixa de C₅-C₁₀ é reduzida mais ainda com o incremento de lantânio até $y = 0,6$. Para valores de $y = 0,8$ e 1, este valor tem ligeiro incremento, ficando próximo a 1 %.

Tabela 4.14 - Atividade e seletividade obtidas para a reação de FT a 340 °C e 20 bar para os catalisadores não suportados.

Resultados		Teor de lantânio (% mol)					
		0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Seletividade Global (%)	Conversão H ₂	37,22	15,3	3,64	5,35	16,13	16,43
	Óleo Pesado	37	75	84	79	71	60
	Óleo Leve	1,8	1	1	1	2	2
	Produtos Gasosos	57	21	12	17	22	34
	Água	4,2	3	3	3	5	4
	Seletividade Molar (%)	CO ₂	68,6	57,91	71,37	71,25	65,48
CH ₄		19,9	28,89	17,09	18,3	21,54	19,35
C ₂		4,1	2,37	0	0	2,6	1,84
C ₃		4,8	7,06	7,94	7,39	6,76	7,23
C ₄		1,4	2,95	2,89	2,62	2,71	2,95
C ₅₋₁₀		1,24	0,82	0,71	0,44	0,91	0,6

Na Tabela 4.15 são apresentados os resultados resumidos de atividade e seletividade para reação de *Fischer-Tropsch* sobre perovskitas a 340 °C e 20 bar, GHSV de 4 h⁻¹ e relação H₂/CO de 0,67.

A seletividade ao metano nas amostras suportadas é diretamente proporcional ao teor de lantânio para as amostras com $y = 0$, $y = 0,2$ e $y = 0,4$, ficando entre 30 e 50 %. Para as amostras com $y = 0,6$; $y = 0,8$ e $y = 1$, este padrão não é seguido, ficando a seletividade entre 30 – 35 %.

A introdução do suporte nas amostras favorece o aumento da seletividade ao metano em cerca de 10 %. A seletividade ao CO₂, é levemente influenciada pelo teor de lantânio. A baixa seletividade para os hidrocarbonetos na faixa de C₅₋₁₀ é reduzida mais ainda com o incremento de lantânio até $y = 0,6$. Para valores de $y = 0,8$ e 1, este valor tem ligeiro incremento, ficando próximo a 1 %.

Tabela 4.15 - Atividade e seletividade obtidas para a reação de FT a 340 °C e 20 bar para os catalisadores suportados em Nb₂O₅

Resultados		Teor de lantânio (% mol)					
		0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Seletividade Global (%)	Conversão H ₂	20,15	20,39	17,55	15,33	17,11	17,75
	Óleo Pesado	60	68	62	66	62	71
	Óleo Leve	2	3	2	3	3	2
	Produtos Gasosos	34	22	29	26	26	21
	Água	4	7	7	5	9	6
Seletividade Molar (%)	CO ₂	60,56	53,18	41,5	56,56	51,54	57,98
	CH ₄	27,64	32,08	49,65	33,63	35,07	28,93
	C ₂	3,99	4,2	2,23	2,16	5,09	3,98
	C ₃	6,38	9,02	5,64	6,5	7,26	7,59
	C ₄	1,16	1,52	0,95	1,16	1,05	1,31
	C ₅₋₁₀	0,26	0	0,03	0	0	0,21

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES

5. Conclusões

Os principais resultados obtidos apontam para as seguintes conclusões:

Através da metodologia dos precursores poliméricos foram sintetizados catalisadores com elevada cristalinidade e morfologia bem definida.

A obtenção dos compostos do tipo perovskita foi influenciada pela concentração molar de lantânio adicionado durante a síntese.

A composição química das amostras obtida através do refinamento de *Rietveld* dos DRX mostrou compostos com deficiência de oxigênio e distorções na estrutura.

As áreas específicas dos materiais obtidos foram muito baixas, decorrentes do processo de síntese que emprega elevadas temperaturas ocasionando a sinterização das partículas das amostras.

As conversões de H_2 foram sensivelmente influenciadas pelo percentual das distintas fases em cada amostra, assim como pelo suporte. Incrementos na fase de $LaFeO_3$ reduzem sensivelmente a conversão de H_2 , enquanto a introdução do suporte minimiza este efeito na série de experimentos com as amostras suportadas.

O teor de lantânio e a introdução do suporte influenciam fortemente a atividade e a seletividade da reação de *Fischer-Tropsch* na produção de hidrocarbonetos. Enquanto as amostras não suportadas favorecem a formação de produtos de maior peso molecular, as amostras suportadas direcionam a reação para a produção de compostos leves.

O suporte Nb_2O_5 atua na distribuição dos sítios ativos diminuindo a aglomeração e a sinterização, além de manter a conversão de H_2 em torno de 20 %, independente do teor de lantânio nas amostras estudadas.

Os resultados da cinética de produção de CO_2 sofreram grandes influências com a introdução do suporte. Além de reduzir os valores de CO_2 produzido, o suporte também evita a formação de múltiplas zonas de WGS.

Os catalisadores empregados permitiram a obtenção de cortes bem definidos de hidrocarbonetos na faixa de C_1-C_6 e $C_{17}-C_{28}$ sendo estes resultados claramente influenciados pelo suporte e pela variação do teor de lantânio.

A maior relação olefina/parafina obtida foi de 1,8 para a perovskita com y igual a 0,8 na amostra não suportada.

A distribuição de produtos é muito sensível ao teor de lantânio introduzido na amostra.

Conclusões

A máxima relação olefina/parafina e seletividade para C1-C6 é obtida com $y = 0,8$.
Para a seletividade na faixa de C17-C26, os melhores resultados decorrem do uso de $y = 0,6$.

6. Sugestões para Futuros Trabalhos

Para um melhor entendimento dos catalisadores avaliados no que concerne à reação de hidrogenação do monóxido de carbono para a produção de hidrocarbonetos sugerimos:

- Caracterizar o material obtido via ICP;
- Avaliar os catalisadores durante reação com correntes de gás de síntese com distintos percentuais de H₂S;
- Fazer análises de microscopia eletrônica nos catalisadores, após os testes catalíticos, para verificar a morfologia dos depósitos de carbono;
- Fazer testes de oxidação a temperatura programada (TPO) nos catalisadores após reação com objetivo de se verificar a reatividade dos depósitos de carbono formados;
- Avaliar o grau de redução dos catalisadores em diferentes temperaturas;
- Caracterizar a fase aquosa obtida.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

Referências bibliográficas

ALIFANTI, M.; KIRCHNEROVA, J.; DELMON, B. Effect of substitution by cerium on activity of LaMnO₃ perovskite in methane combustion. *Applied Catalysis A: General*, v. 245, p. 231-243, 2003.

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro. 2009.

ARANDA, D. A. G. Influência da interação Pt-Sn e do estado SMSI na superfície metálica de catalisadores de Platina suportados. UFRJ. Rio de Janeiro, p. 176. 1995.

BAE, J. W. et al. Effect of Cu content on the bifunctional Fischer–Tropsch Fe–Cu–K/ZSM5 catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 15, p. 798–802, 2009.

BEDDEL, L. et al. La(1–y)Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3–δ} perovskite oxides as catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, v. 235, p. 279-294, 2005.

BIARDI, G.; BALDI, G. *Catalysis Today*, v. 52, p. 223-234, 1999.

CORNILS, B. . B. B. F. C. D. *Int. Ser.*, v. 85, n. 128, 1978.

DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts. *Catalysis Today* , v. 141, p. 25–33, 2009.

DIJK, H. A. J. V. The Fischer- Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing. Technische Universiteit Eindhoven. [S.l.]. 2001.

DRY, M. E. Present and future applications of the Fischer–Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*, v. 276, p. 1–3, 2004.

ELISEEV, O. L. Gas-to-Liquid Technologies. Russian Journal of General Chemistry, v. 79, p. 2509–2519, 2009.

ENCYCLOPEDIA of Industrial Chemistry. 6. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2002.

ERNST, B. et al. Applied Catalysis A: General , v. 186, p. 145, 1998.

FABIANO, D. P. Avaliação de catalisadores de Co/Nb₂O₅ na síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado. Uberlandia. 2006.

FABIANO, D. P. Avaliação de catalisadores de Co/Nb₂O₅ na síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado. Uberlandia. 2006.

GOLDWASSER, M. R. . D. V. E. . P.-Z. M. J. . S. P. R. . C. M. L. . P. E. .-J. L. Y. N. . M. D. Modified iron perovskites as catalsts precursors for the conversion of syngas to low molecular weight alkenes. Journal of Molecular Catalysis A: Chemica, v. 193, p. 227-236, 2003.

GOMES, D. K. S. Efeito da substituição do Ni pelo Mn nas propriedades térmicas e estruturais da perovisquita LaMnxNi_{1-x}O₃. UFRN. Natal. 2005.

GUARINO, A. C. P. F. Decomposição do metano em catalisadores Co/SiO₂ , Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅. Universidade Federal Fluminense. Niteroi, p. 70. 2005.

HONG, J. S. et al. Applied Catalysis A, v. 218, p. 53-59, 2001.

IGLESIA, E. et al. Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. Journal of Catalysis, v. 153, p. 108, 1995.

IWASAKI, T. et al. Applied Surface Science, v. 130, p. 845, 1998.

JEHNG, L. M.; WACHS, L. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. Catalysis Today, v. 8, p. 37-55, 1990.

JIN, Y.; DATYE, A. K. *Journal of Catalysis*, v. 196, p. 8-17, 2000.

KO, E.; WEISSMAN, I. Structures of Niobium Pentoxide and their Implications on Chemical Behavior. *Catalysis Today*, v. 8, p. 27-36, 1990.

KRISHNAMOORTHY, S.; LI, A. W.; IGLESIA, E. *Catalysis Letter*, v. 80, p. 77, 2002.

KRISHNAMOORTHY, S.; LI, A. W.; IGLESIA, E. *Catalysis Letter*, v. 80, p. 77, 2002.

LI, S. Z.; LI, A. W.; KRISHNAMOORTHY, S. D. I. E. Q. *Catalysis Letter*, v. 77, p. 4-, 2001.

LOPES, I. S. Estudo de catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na conversão de hidrocarbonetos. Universidade Federal Fluminense. Niteroi, p. 1-87. 2003.

MARCHETTI, L.; FORNI, L. Catalytic combustion of methane over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 15, p. 179-187, 1998.

MARKET RESEARCH REPORTS. The Future of the Light Olefins Markets to 2020. [S.l.]. 2010.

MARTINELLI, D. D. M. H. Síntese e caracterização de catalisadores de LaNiO₃ não suportados e suportados em Al₂O₃ e ZrO₂ para a reforma a vapor do metano. UFRN. Natal. 2007.

MAURERA, M. A. Preparação de tungstos cerâmicos tipo Scheelita com propriedades luminescentes. UFRN. Natal. 2002.

NITADORI, T.; MISONO, M. Catalytic Properties of La. *Journal of Catalysis*, v. 93, p. 459-466, 1985.

NOWAK, I. . Z. M. Niobum Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review*, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobum Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review*, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

O'BRIEN, R. J. et al. *Applied Catalysis A*, v. 196, p. 173- 178, 2000.

OLEFIN Market. *Chemical Market Report*, p. 27-27, Fevereiro 2005.

OLEFINS report. *Chemical Market Report*, p. 27, Fevereiro.

OLEFINSCAN. *Platts Olefinscan*. [S.l.], p. 1-8. 2009. (Volume 24 / Issue 13).

OLEFINSCAN. PLATTS OLEFINSCAN. Volume 24 / Issue 13 / March 27, 2009. [S.l.], p. 1-8. 2009.

OLIVEIRA, D. O que fazer com o gás do pré-sal. Site da Revista Época, 07 jun. 2010. Disponível em: <<http://epocanegocios.globo.com/Revista/Common/0,EMI145878-16357,00-O+QUE+FAZER+COM+O+GAS+DO+PRESAL.html>>. Acesso em: 10 jul. 2010.

PENÃ, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Review*, v. 101, p. 1981-2017, 2001.

PETROBRAS. Produção de petróleo e gás sobe 2,1% em maio. Site da Petrobras, 28 Junho 2010. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/producao-de-petroleo-e-gas-sobe-2-1-em-maio/?page=2>>. Acesso em: 10 Julho 2010.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. Recent results in synthesis of hydrocarbons from CO and H₂. *Chem. Ing. Tech.*, v. 42, p. 1162-1190, 1970.

PÔRTO, S. L. Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema CaxSr_{1-x}WO₄. UFPB. João Pessoa. 2004.

REUEL, R. C.; BARTHOLOMEW, C. H. *Journal of Catalysis*, v. 85, p. 78-88, 1984. ISSN [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90111-8](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(84)90111-8).

REUEL, R. C.; BARTHOLOMEW, C. H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt. *Journal of Catalysis*, v. 85, p. 78-88, 1984. ISSN [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90111-8](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(84)90111-8).

SAI PRASAD, P. S. et al. *Catalysis Surv. Asia*, v. 12, 2008.

SANTOS, L. P. S. Caracterização óptica e estrutural de PbTiO₃ nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia. USP. São Paulo. 2002.

SAPAG, K. et al. *Journal of Molecular Catalysis A*, p. 81- 89, 2001.

SILVA, P. R. N. Emprego de Óxidos tipo Perovskita nas Oxidações do Propano e CO. *Química Nova*, v. 27, p. 35-41, 2004.

SNEL, R. The hydrogenation of carbon monoxide to alkenes: A critical review of theoretical consideration and process. Pretoria, p. 99. 1986.

STENYNBERG, A. P.; DRY, M. E. (Eds.). *Fischer-Tropsch Technology*. Amsterdam: Elsevier, v. 152, 2004.

TAGUCHI, H.; MASUNAGA, Y.; HIROT, K. Synthesis of perovskite-type (La_{1-x}Cax)FeO₃ at low temperature. *Materials Research Bulletin*, v. 40, p. 773–780, 2005.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, L. G.; TASCÓN, J. D. Structure and reativity of perovskite type oxide. New York: Academic Press, v. 36, 1989. 237 p.

THOMAS, J. E. et al. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2ª Edição, pg. 260., 2001. 271 p.

ULLMANN. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2002.

VAN DER LAAN, G. P. *Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis, Kinetics*. [S.l.]. 1999. (ISBN 90-367-1011-1, NUGI 813).

VAN DER LAAN, G. P. Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis, Kinetics. [S.l.]. 1999. (ISBN 90-367-1011-1, NUGI 813).

VANHOVE, D. et al. Applied Catalysis, v. 9, p. 327, 1984.

VOORHOEVE, R. J. et al. Science, v. 195, p. 827–833, 1977.

VOSLOO, A. C. Fischer–Tropsch: a futuristic view. Fuel Processing Technology, v. 71, p. 149 –155, 2001.

WAN, H. et al. Journal of Molecular Catalysis A, v. 283, p. 33-39, 2008. *.

WAN, H. J. et al. Acta Physical Chemistry, v. 23, p. 1151-1161, 2007. *.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. Industrial Organic Chemistry. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1997.

WIKIPEDIA. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Shell_higher_olefin_process>. Acesso em: Julho 2010.

WIKIPEDIA. WIKIPEDIA, 2010. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Shell_higher_olefin_process>. Acesso em: Julho 2010.

WU, Y. et al. Journal of Catalysis, v. 120, p. 88-107, 1989.

YU, Z. et al. Journal of Chemistry Society Faraday Trans., v. 88, p. 3245-3250, 1992.

ZHANG, C. H. et al. Journal of Catalysis, v. 237, p. 405-412, 2006.

ANEXOS

DOCUMENTOS DE REFERENCIA

- MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMAÇÃO DA UNIDADE LPG
- ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DE AUTOMAÇÃO
- LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAÍDAS DE AUTOMAÇÃO
- MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

- NOVO
- A RELOCAR
- A RETIRAR
- EXISTENTE

NOTAS GERAIS

I- SERÃO SUBSTITUÍDAS AS VALVULAS KV DE TAG+S (1027; 1017; 1007), P/ AUTOMÁTICAS.

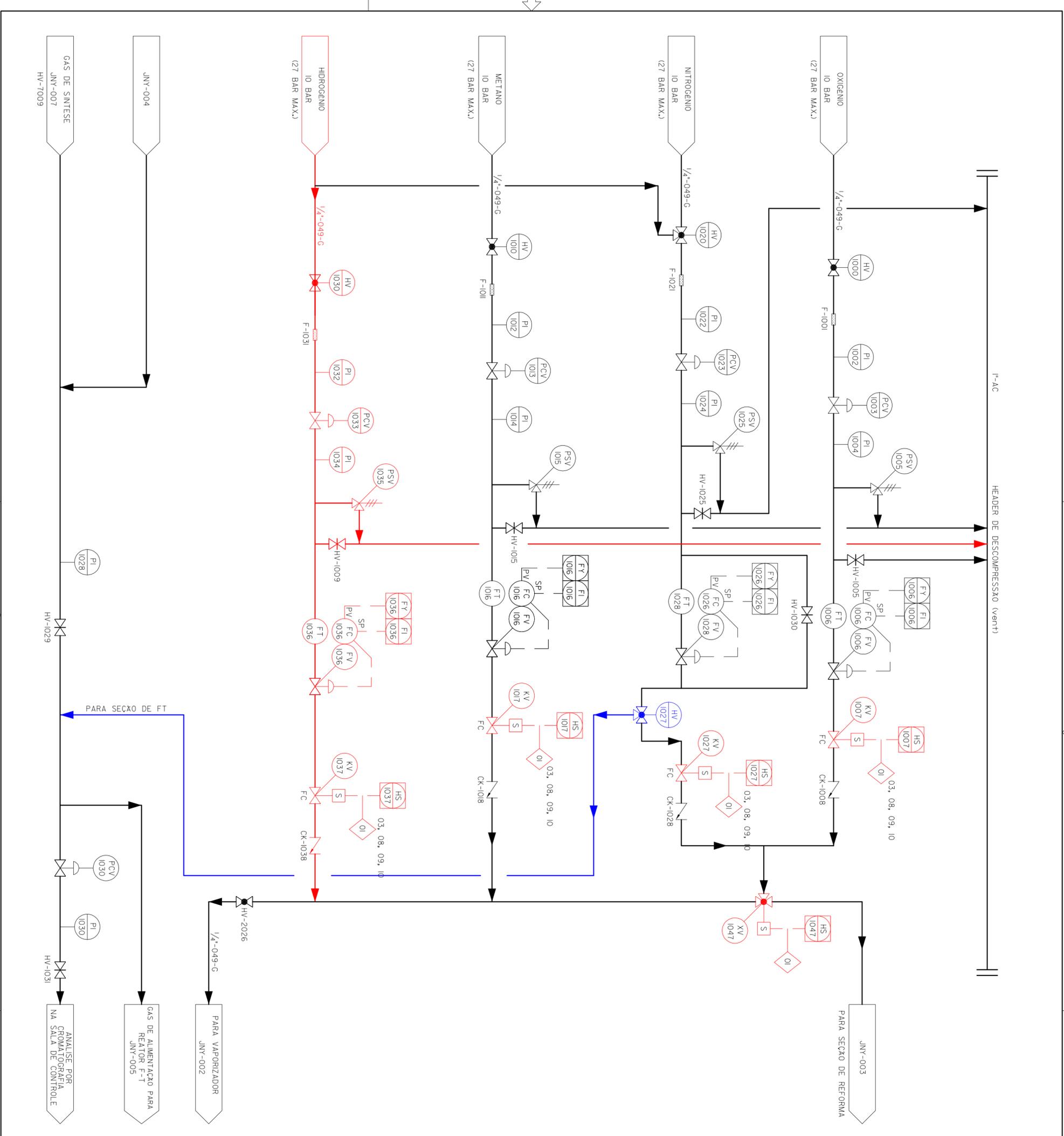
REV.	DESCRIÇÃO	DATA	EXEC.	VERIF.	APROV.
A	EMISSÃO DE CERTIFICAÇÃO	17/07/09	THIAGO	JRSOUZA	JFC
0	EMISSÃO ORIGINAL	25/05/09	THIAGO	JRSOUZA	JFC

AS INFORMAÇÕES DESTES DOCUMENTOS SÃO PROPRIEDADE DO CTGAS E DA JOULE ENERGY, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE

RESPONSÁVEL TÉCNICO:	JRSOUZA	ÁREA:	15.300.085-CRO XV
CONTRATOR:	AS 224-2009		

CLIENTE:	CTGAS
PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCH
ÁREA:	LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO DE GAS

TÍTULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SEÇÃO A FISCHER - TROPSCH PILOT PLANT SYN - GAS FEEDS						
PROJ.:	JENERGY	EXEC.:	THIAGO	VERIF.:	JRSOUZA	APROV.:	JFC
ESCALA S. / ESCALA		COD. PROJ.:	JWC	COD. PROJ. AS:	224-2009	FOLHA	01 de 01
DATA	25/05/09	Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-001				



DOCUMENTOS DE REFERENCIA

MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMAÇÃO DA UNIDADE LPG
ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DE AUTOMAÇÃO
LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAÍDAS DE AUTOMAÇÃO
MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

— - NOVO
— - A RELOCAR
— - A RETIRAR
— - EXISTENTE

NOTAS GERAIS

- 1- TUBULAÇÃO EM TYGONL.
- 2- VER *00050 ENGRENA, XLS* PARA ENTENDER LÓGICA.
- 3- PREENCHER TOPO E FUNDO DO HE-2300 COM ISOLAMENTO.
- 4- TERMOFAR MONTADO DENTRO DA LINHA.

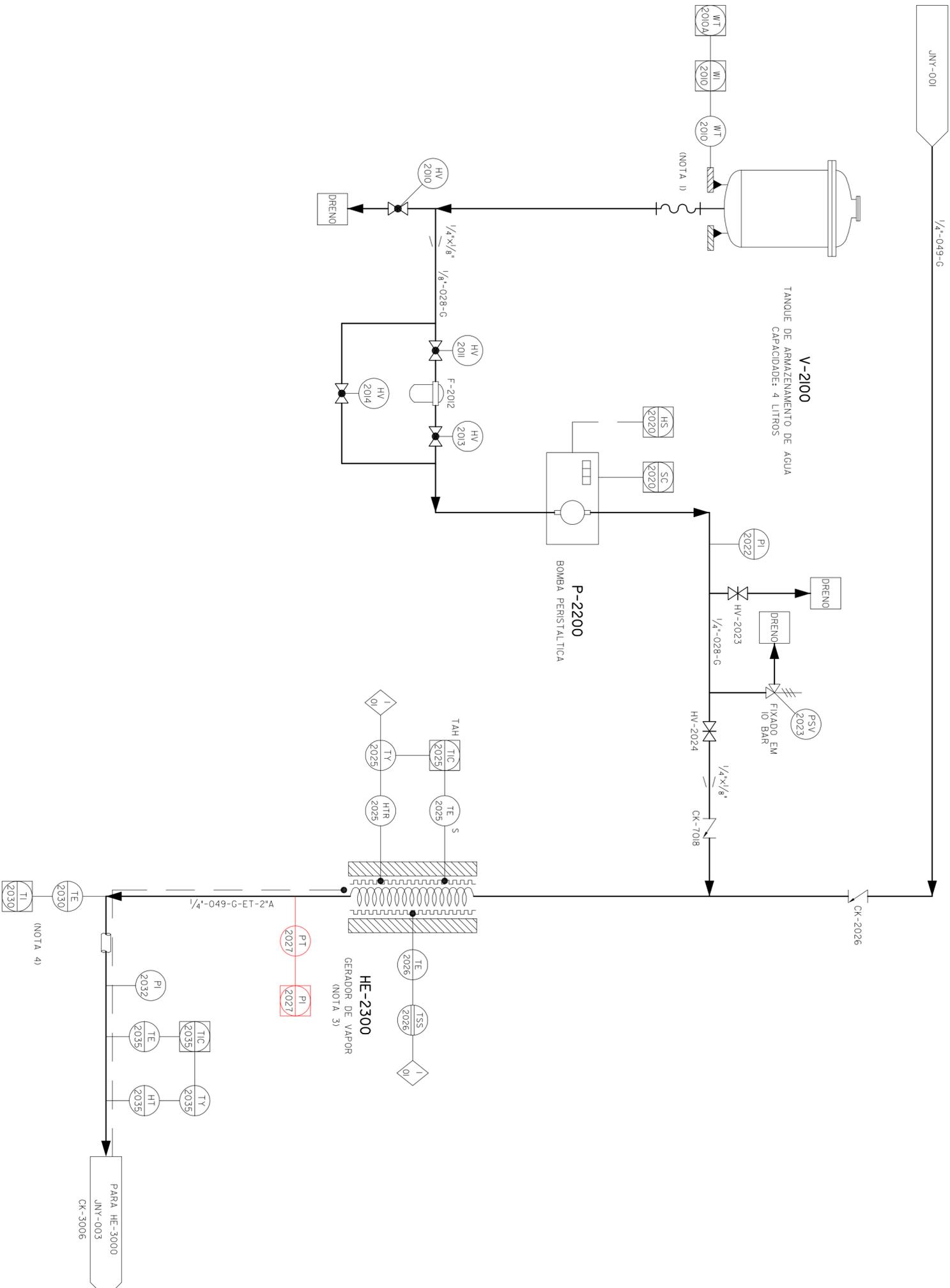
REV.	EMISSÃO DE CERTIFICAÇÃO	EMISSÃO ORIGINAL	DATA	EXEC.	VERIF.	APROV.
A			17/07/09	THIAGO	JRSOUZA	UFC
0			25/05/09	THIAGO	JRSOUZA	UFC

AS REPARAÇÕES DESTES DOCUMENTOS SÃO PROPRIEDADE DO CT GAS, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE.

	RESPONSÁVEL TÉCNICO:	CREAR:
	JRSOUZA	IS.300.085-CRO XV
	CONTRATO:	
	AS 224-2009	

	CLIENTE:	CTGAS
	PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCH
	ÁREA:	LABORATORIO DE PROCESSAMENTO DE GAS

TÍTULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SEÇÃO C					
	FISCHER - TROPSCH PILOT PLANT STEAM FEED					
PROJ.	JENERGY	EXEC.	THIAGO	VERIF.	JRSOUZA	APROV.
ESCALA	S/ ESCALA	COD. PROJ.	AS 224-2009	FOLHA	01 de	01
DATA	25/05/09	Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-002			



DOCUMENTOS DE REFERENCIA

- MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMAÇÃO DA UNIDADE LPG
- ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DE AUTOMAÇÃO
- LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAÍDAS DE AUTOMAÇÃO
- MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

- - NOVO
- - A RELOCAR
- - A RETIRAR
- - EXISTENTE
- 2 - HEADER

NOTAS GERAIS

- 1- SE LEVANTA FORA DO PT-3000 - 8 " DE LINHA DE PROCESSO.
- 2- COLOCAR LG-3001 DE FORMA QUE O FUNDO ESTEJA AO MESMO ELEVADO COMO O FUNDO DO V-3200.
- 3- VER "00050 ENGRENA. XLS" PARA ENTENDER LOGICA.
- 4- LEVANTE-SE FORA DO PSE-3001 - 8 " DE LINHA DE PROCESSO.
- 5- TUBO PENETRA NO MEIO DE MODO QUE NO RECPLENTE, O TUBO ESTEJA CORTADO A 45°.
- 6- TERMOPAR MONTADO DENTRO DA LINHA.
- 7- PARA SEÇÃO DE REFORMA E PARA REATOR DE FISCHER TROPSCH.
- 8- VALVULA SELETORA DE CORRENTE.

REV.	EMISSÃO ORIGINAL	DATA	THIAGO JRSOUZA	UFC
A	EMISSÃO DE CERTIFICAÇÃO	17/07/09	THIAGO JRSOUZA	UFC
0	EMISSÃO ORIGINAL	25/05/09	THIAGO JRSOUZA	UFC

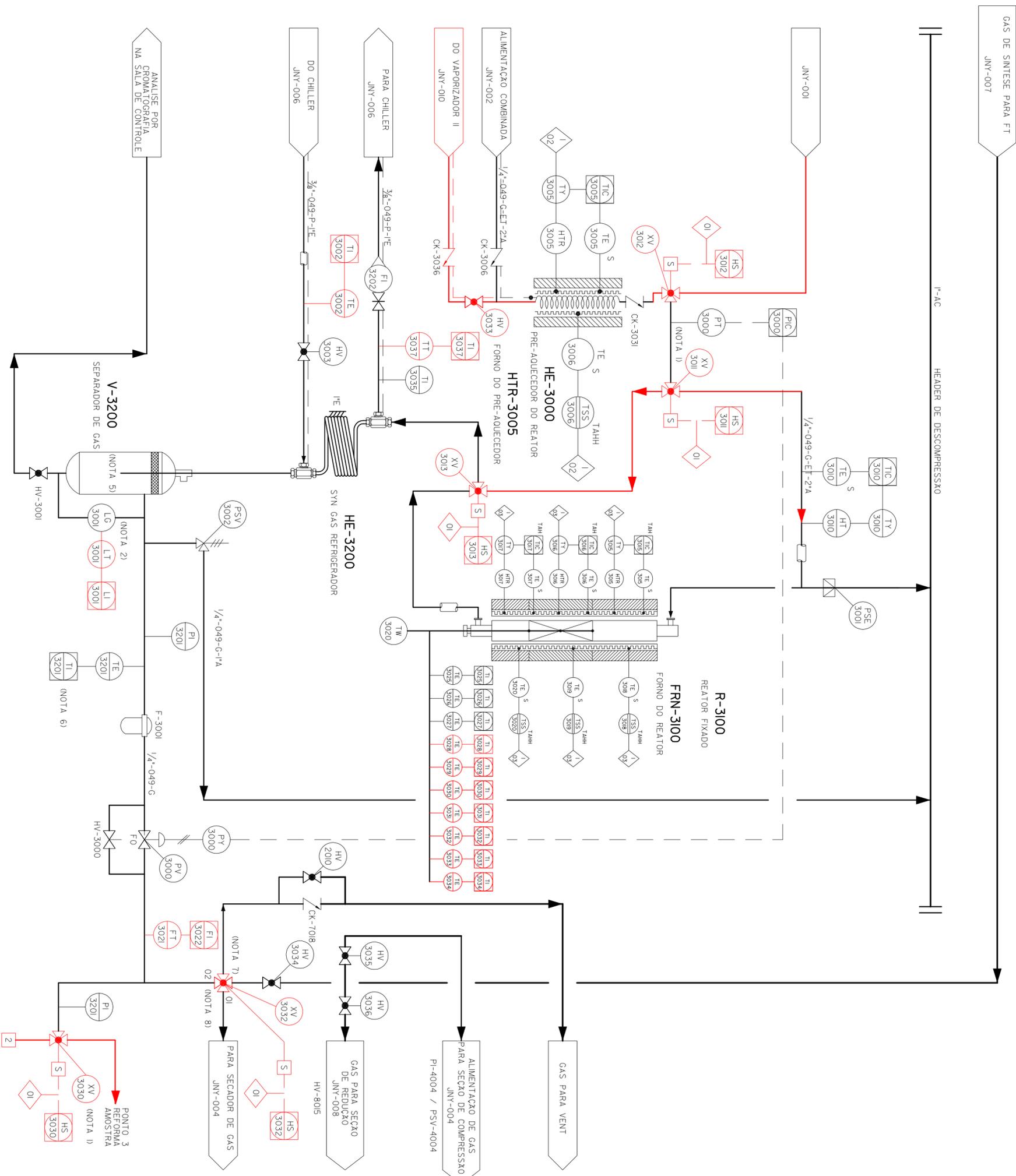
AS INFORMAÇÕES DESTA DOCUMENTO SÃO PROPRIEDADE DO CTGAS E DA JQUE ENERGY, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE

RESPONSÁVEL TÉCNICO:	JRSOUZA	ÁREA:	15.300.085-CRO XV
CONTRATOR:	AS 224-2009		

CLIENTE:	CTGAS
PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCH
ÁREA:	LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO DE GAS

TÍTULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SEÇÃO D FISCHER - TROPSCH PILOT PLANT SYN-GAS REACTOR SECTION
---------	--

PROJ.	JENERGY	EXEC.	THIAGO	VERIF.	JRSOUZA	APROV.	UFC
ESCALA	S/ ESCALA	COB. PROJ.	J.DWC	COB. PROJ.	AS 224-2009	FOLHA	01 de 01
DATA	25/05/09	Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-003				



DOCUMENTOS DE REFERENCIA

- MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMACAO DA UNIDADE LPG
- ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICACOES TECNICAS DE AUTOMACAO
- LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAIDAS DE AUTOMACAO
- MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

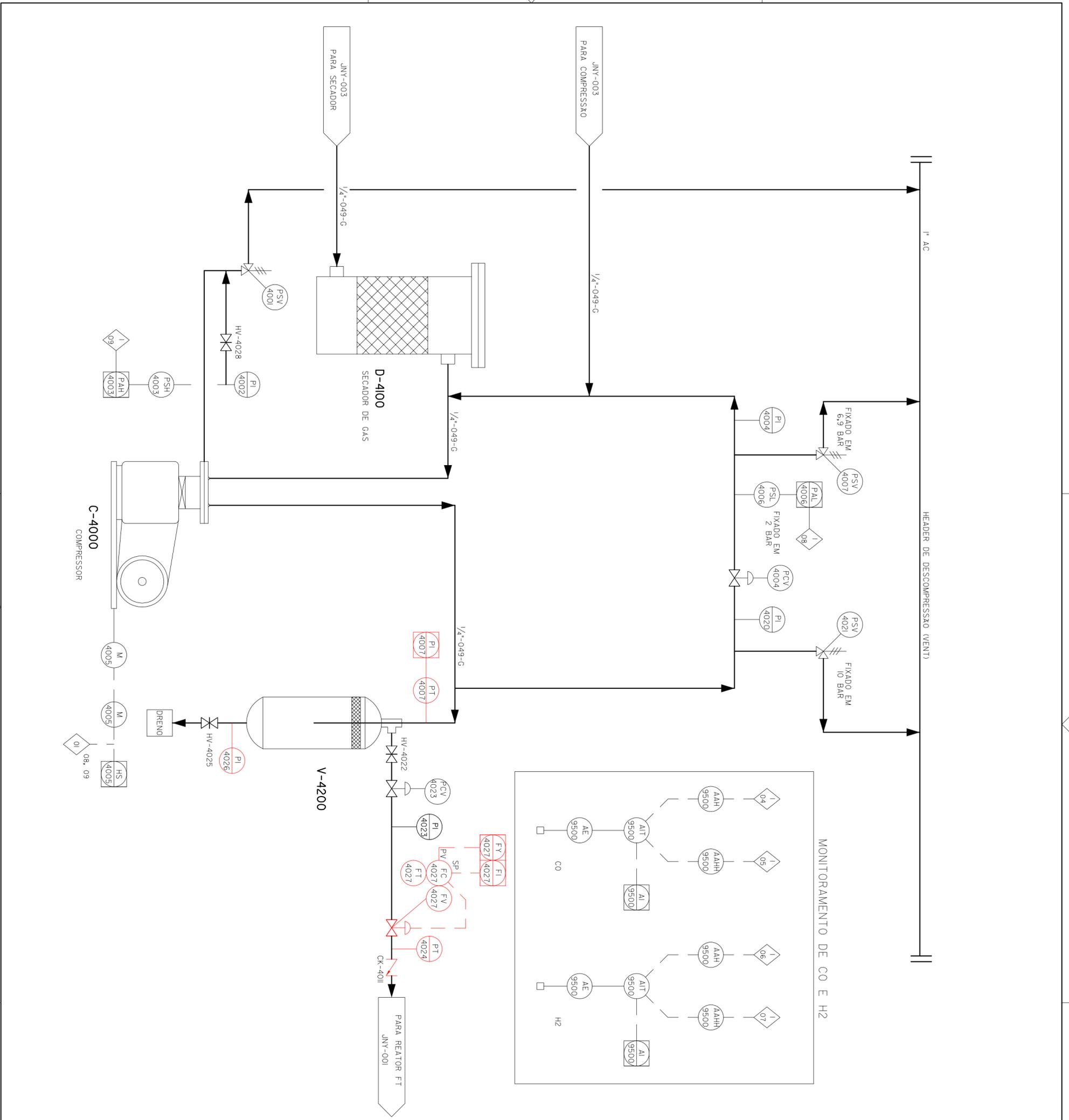
LEGENDA

- - NOVO
- - A RELOCAR
- - A RETIRAR
- - EXISTENTE

NOTAS GERAIS

I- VER '00050 ENGRENA, XLS' PARA ENTENDER LOGICA.

 CTGAS CENTRO DE TECNOLOGIA GAS		CTGAS / LPG	
CLIENTE:	CTGAS		
PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCH		
AREA:	LABORATORIO DE PROCESSAMENTO DE GAS		
TITULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SECAO E FISCHER - TROPSCH PILOT PLANT COMPRESSION SECTION		
PROJ.:	JENERGY	EXEC.:	THIAGO
ESCALA S/ ESCALA		COB. PROJ.:	JRSOUZA
DATA	25/05/09	COB. PROJ. AS	224-2009
		DATA	25/05/09
		Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-004



DOCUMENTOS DE REFERENCIA

MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMACAO DA UNIDADE LPG
ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICACOES TECNICAS DE AUTOMACAO
LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAIDAS DE AUTOMACAO
MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

- - NOVO
- - A RELOCAR
- - A RETIRAR
- - EXISTENTE
- I -HEADER

NOTAS GERAIS

- 1- PONTO DE AMOSTRA.
- 2- DEVERA SER SUBSTITUIDA POR VALVULA QUE ATENDA AS CONDICICOES DE TEMPERATURA DO PROCESSO.

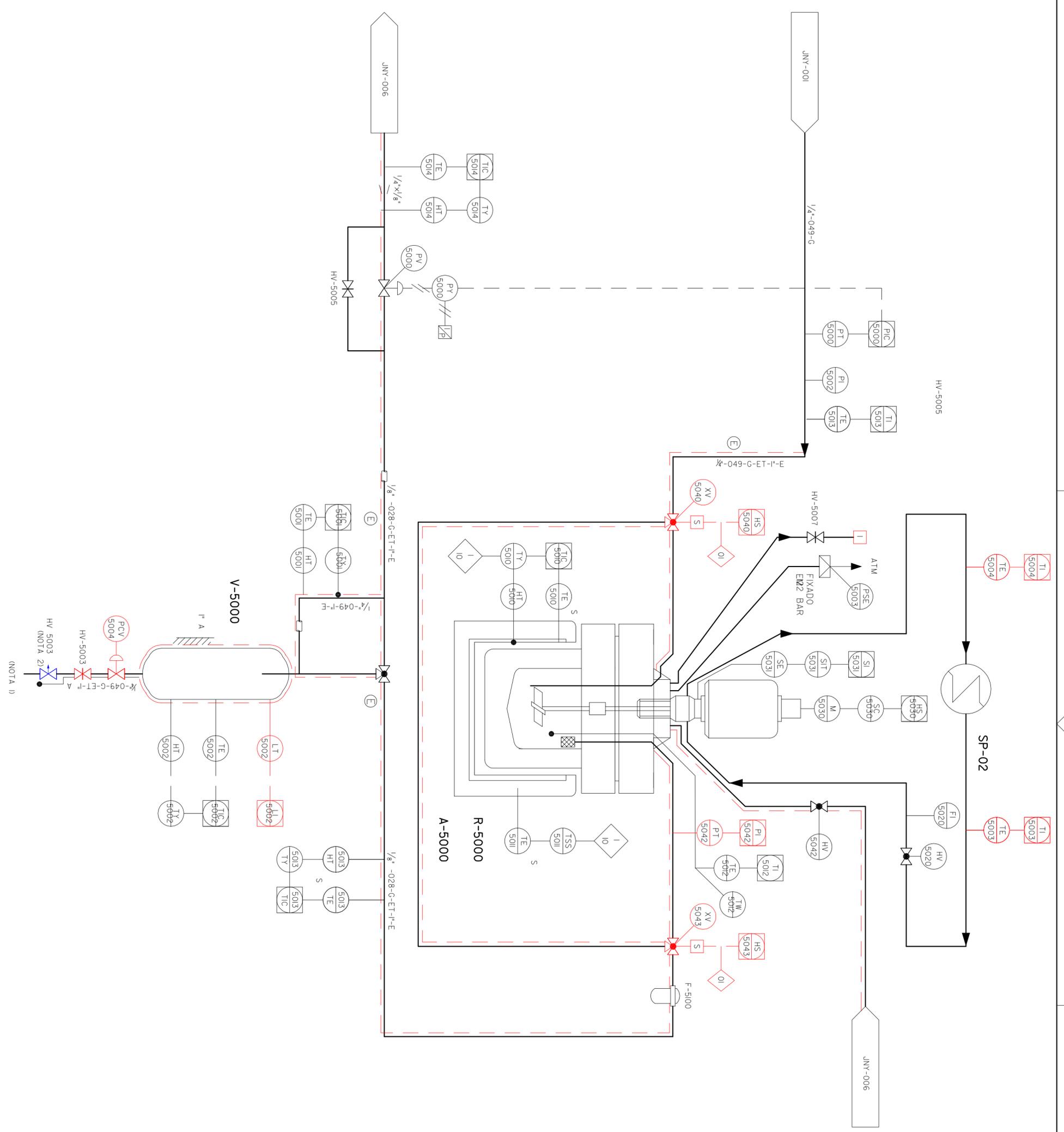
REVISAO	EMISSAO DE CERTIFICACAO	DATA	EMISSAO ORIGINAL	FECHA	PROJ.	VERIF.	APROV.
0	EMISSAO ORIGINAL	25/05/09	25/05/09	25/05/09	WAGNER	JRSOUZA	JRSOUZA
1	DESCRICAO	DATA	DESCRICAO	DATA	EXEC.	VERIF.	APROV.
AS INFORMACOES DESTA DOCUMENTO SAO PROPRIEDADE DO CTGAS E DA JOULE ENERGY, SENDO PROIBIDA A UTILIZACAO FORA DA SUA FINALIDADE							

RESPONSÁVEL TÉCNICO:	ÁREA:
JRSOUZA	15.300.085-CRO XV
CONTRATO:	
AS 224-2009	

CLIENTE:	CTGAS / LPG
PROGRAMA:	CTGAS

ÁREA:	LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO DE GAS
PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCH

TÍTULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA P&ID REVAMP F-1 REACTION SECTION						
PROJ.	JENERGY	EXEC.	WAGNER	VERIF.	JRSOUZA	APROV.	UF-C
ESCALA S/ ESCALA		COB. TÍTUL.	DWG	COB. PROJ.	AS 224-2009	FOLHA	01 de 01
DATA	25/05/09	Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-005				



DOCUMENTOS DE REFERENCIA

MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMAÇÃO DA UNIDADE LPG
ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DE AUTOMAÇÃO
LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAIDAS DE AUTOMAÇÃO
MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

- - NOVO
- - A RELOCAR
- - A RETIRAR
- - EXISTENTE

NOTAS GERAIS

- 1- AMOSTRADOR AUTOMÁTICO A SER ESPECIFICADO PELA CONTRATADA.
- 2- HEADER 1º AC DESCOMPRESSÃO.
- 3- DEVERA SER SUBSTITUIDA POR VALVULA QUE ATENDA AS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA DO PROCESSO.

REV.	DESCRIÇÃO	DATA	EXEC.	VERIF.	APROV.
0	EMISSÃO DE CERTIFICAÇÃO EMISSÃO ORIGINAL	17/07/09	WAGNER	JRSOUZA	UFC
		25/06/09	WAGNER	JRSOUZA	UFC

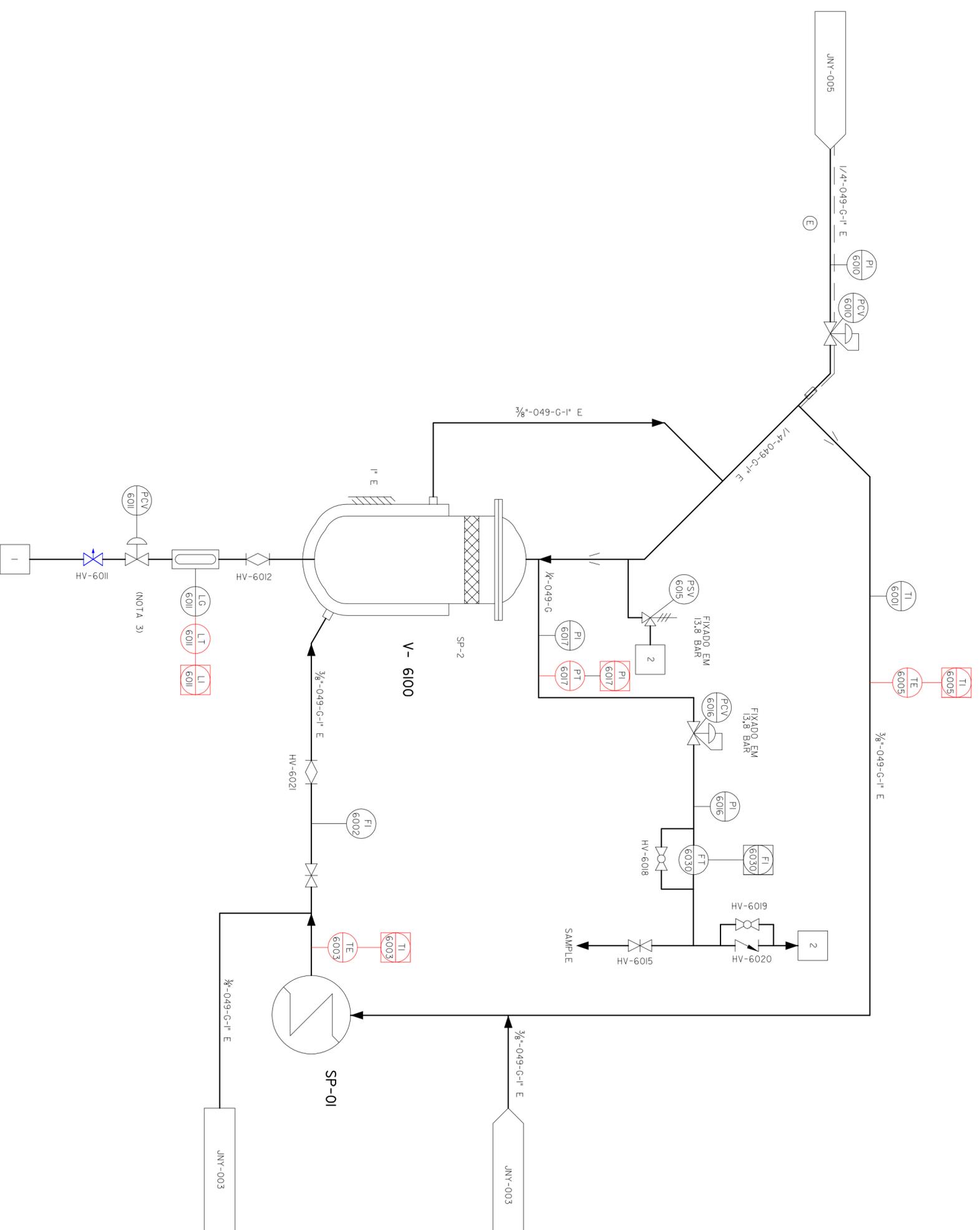
AS INFORMAÇÕES DESTES DOCUMENTOS SÃO PROPRIEDADE DO CTGAS E DA JOULE ENERGY, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE

RESPONSÁVEL TÉCNICO	CREAT
JRSOUZA	IS.300.085-CRO XV
CONTRATO	
AS 224-2009	

CLIENTE	CTGAS
PROGRAMA	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCCH
ÁREA	LABORATORIO DE PROCESSAMENTO DE GAS

TÍTULO	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SEÇÃO G FISCHER - TROPSCCH PILOT PLANT PRODUCT COLLECTION
PROJ.	JENERGY
EXEC.	WAGNER
VERIF.	JRSOUZA
APROV.	UFC
ESCALA S/ ESCALA	DWG
DATA	25/05/09

Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-006
----	-----------------------------



DOCUMENTOS DE REFERENCIA

MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMAÇÃO DA UNIDADE LPG
ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DE AUTOMAÇÃO
LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAIDAS DE AUTOMAÇÃO
MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

- - NOVO
- - A RELOCAR
- - A RETIRAR
- - EXISTENTE

NOTAS GERAIS

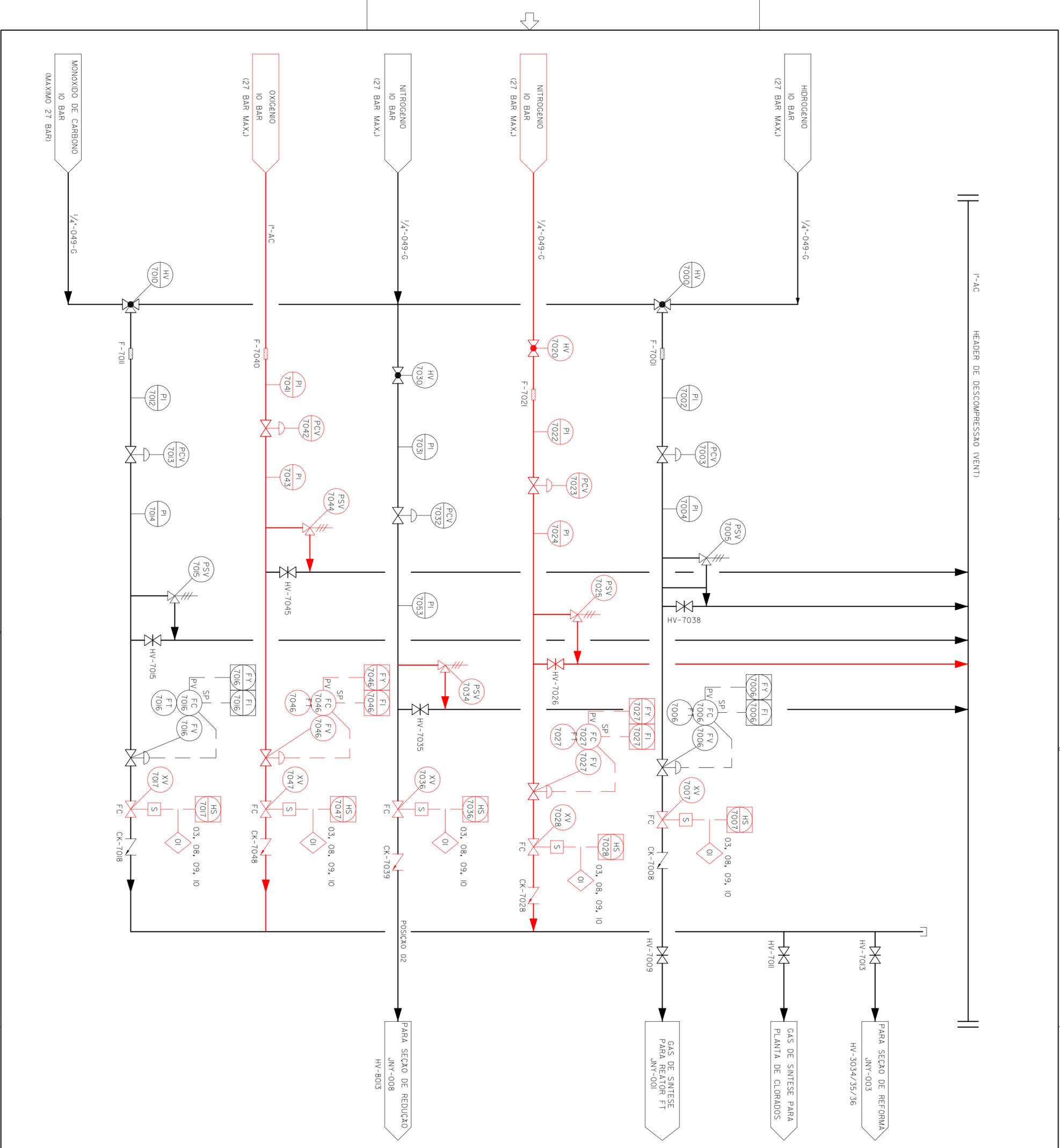
I- HEADER DE DESCOMPRESSAO - I'-AC.

A	EMISSAO DE CERTIFICACAO	17/07/09	THIAGO	JRSOUZA	UFC
0	EMISSAO ORIGINAL	25/05/09	THIAGO	JRSOUZA	UFC
REV.	DESCRICAO	DATA	EXEC.	VERIF.	APROV.
AS INFORMACOES DESTES DOCUMENTOS SAO PROPRIEDADE DO CTGAS E DA JOULE ENERGY, SENDO PROIBIDA A UTILIZACAO FORA DA SUA FINALIDADE					

	RESPONSAVEL TECNICO	CREAR
	JRSOUZA	IS.300.085-CHQ XV
CONTRATO	AS 224-2009	

	CTGAS / LPG
CLIENTE:	CTGAS
PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCH
AREA:	LABORATORIO DE PROCESSAMENTO DE GAS

TITULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SEÇÃO B FISCHER - TROPSCH PLOT PLANT SYN-GAS FEEDS (F-T)
PROJ.	JENERGY
ESCALA	S/ ESCALA
DATA	25/05/09
EXEC.	THIAGO
VERIF.	JRSOUZA
APROV.	UFC
CDT. PROJ.	AS 224-2009
CDT. PROJ.	AS 224-2009
DATA	25/05/09
Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-007



DOCUMENTOS DE REFERENCIA

- MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMAÇÃO DA UNIDADE LPG
- ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DE AUTOMAÇÃO
- LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAIDAS DE AUTOMAÇÃO
- MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

- - NOVO
- - A RELOCAR
- - A RETIRAR
- - EXISTENTE

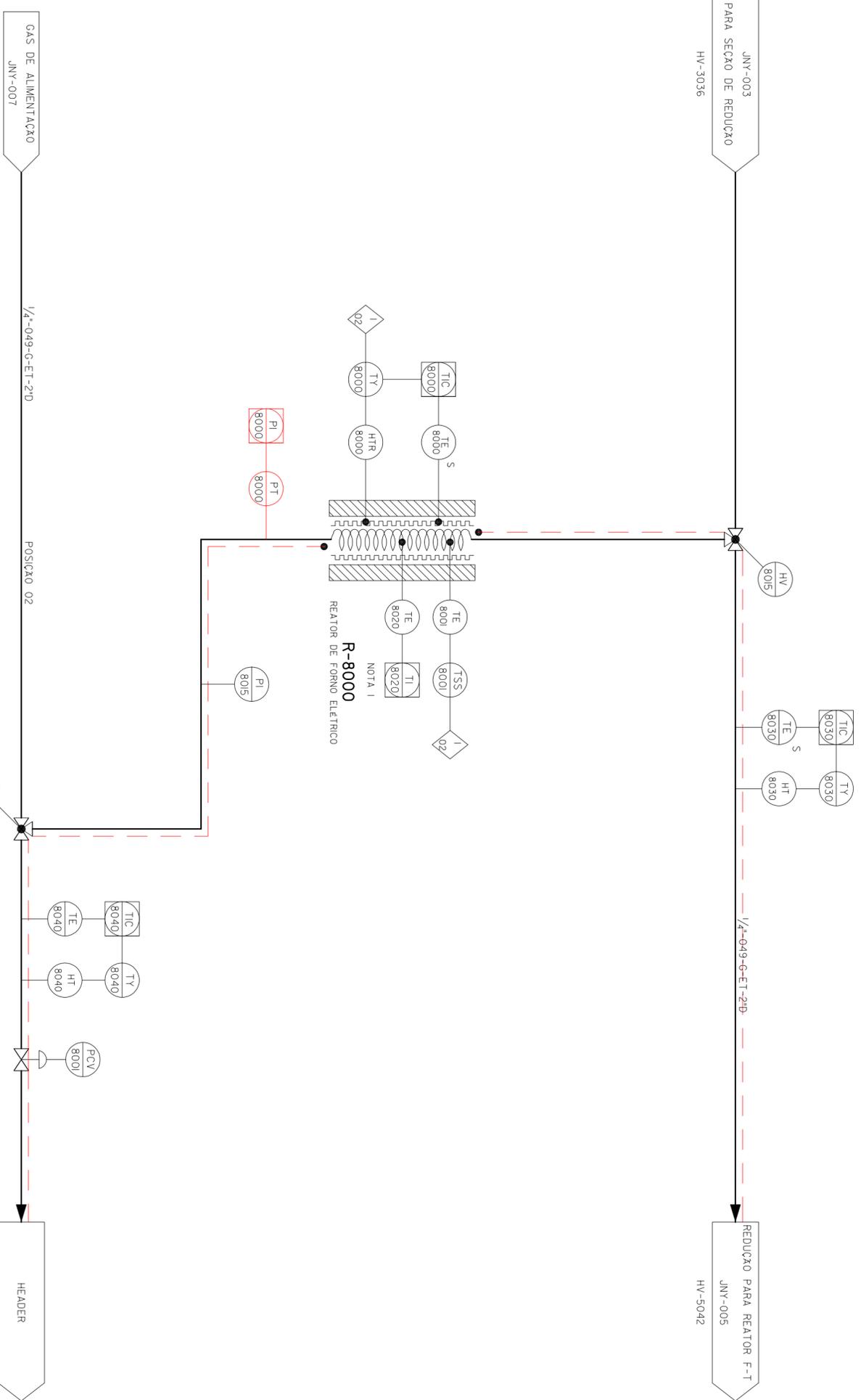
NOTAS GERAIS

I-TEMPERATURA INTERNA DO R- 8000

REVISÃO	EMISSÃO DE CERTIFICAÇÃO	17/07/09	THIAGO	JRSOUZA	UFC
0	EMISSÃO ORIGINAL	25/05/09	THIAGO	JRSOUZA	UFC
REV.	DESCRIÇÃO	DATA	EXEC.	VERIF.	APROV.
AS INFORMAÇÕES DESTES DOCUMENTOS SÃO PROPRIEDADE DO CTGAS E DA JOULE ENERGY, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE					
RESPONSÁVEL TÉCNICO		CREAR			
JRSOUZA		15.300.085-CRO	XV		
CONTRATO		AS 224-2009			
CTGAS		CTGAS / LPG			

CLIENTE:	CTGAS CENTRO DE TECNOLOGIA SÓLIDA
PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCH
ÁREA:	LABORATORIO DE PROCESSAMENTO DE GAS
TÍTULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SEÇÃO H FISCHER - TROPSCH PLOT PLANT REDUCTION REACTOR SECTION

PROJ.	JENERGY	EXEC.	THIAGO	VERIF.	JRSOUZA	APROV.	UFC
ESCALA	S/ ESCALA	CDR. PROJ.	DWG	CDR. PROJ.	AS 224-2009	FOLHA	01 de 01
DATA	25/05/09	Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-008				



DOCUMENTOS DE REFERENCIA

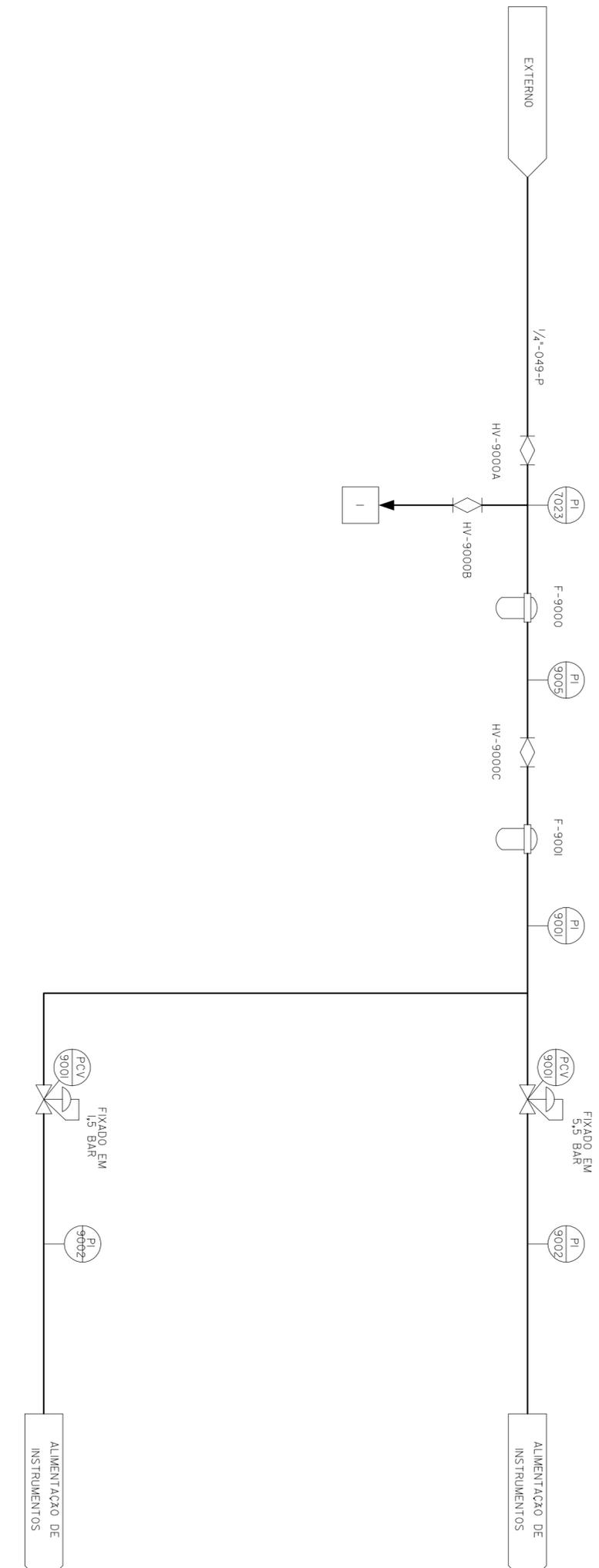
MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMACAO DA UNIDADE LPG
ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICACOES TECNICAS DE AUTOMACAO
LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAIDAS DE AUTOMACAO
MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

- - NOVO
- - A RELOCAR
- - A RETIRAR
- - EXISTENTE

NOTAS GERAIS

I- AR DE SERVICO



REVISAO	DESCRICAO	DATA	EXEC.	VERIF.	APROV.
A	EMISSAO DE CERTIFICACAO	17/07/09	WAGNER	JRSOUZA	UFC
0	EMISSAO ORIGINAL	25/05/09	WAGNER	JRSOUZA	UFC

AS INFORMACOES DESTES DOCUMENTOS SAO PROPRIEDADE DO CTGAS E DA JOULE ENERGY, SENDO PROIBIDA A UTILIZACAO FORA DA SUA FINALIDADE

	RESPONSAVEL TECNICO:	CREA:
	JRSOUZA	15.300.085-CRO XV
CONTRATO:		
AS 224-2009		

	CTGAS / LPG
CLIENTE:	CTGAS
PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCCH
AREA:	LABORATORIO DE PROCESSAMENTO DE GAS

TITULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SECAO I FISCHER - TROPSCCH PILOT PLANT UTILITIES				
PROJ.	JENERGY	EXEC.	WAGNER	VERIF.	JRSOUZA
ESCALA	S/ ESCALA	CDT. DDC	DWG	COO. PROJ.	AS 224-2009
DATA	25/05/09	Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-009		

DOCUMENTOS DE REFERENCIA

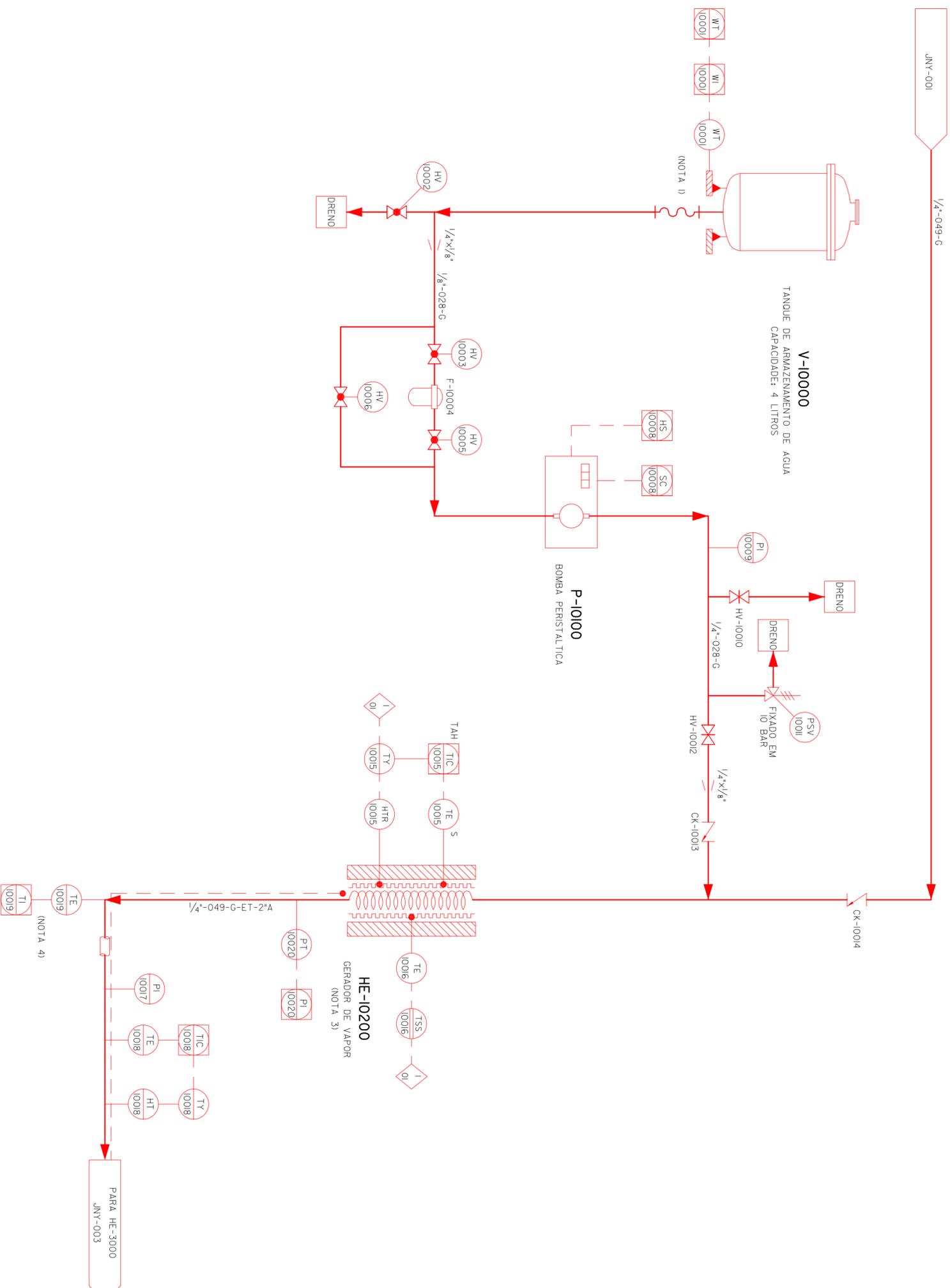
MD-0672.03-8430-743-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA AUTOMAÇÃO DA UNIDADE LPG
ET-0672.03-8430-743-JNY-001
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DE AUTOMAÇÃO
LI-0672.03-8430-743-JNY-001
LISTA DE ENTRADAS E SAÍDAS DE AUTOMAÇÃO
MD-0672.03-8430-941-JNY-001
MEMORIAL DESCRITIVO DA REVAMP DA UNIDADE FT

LEGENDA

- - NOVO
- - A RELOCAR
- - A RETIRAR
- - EXISTENTE

NOTAS GERAIS

- 1- TUBULAÇÃO EM TYGON.
- 2- VER "00050 ENGRENHA, XLS" PARA ENTENDER LÓGICA.
- 3- PREENCHER TOPO E FUNDO DO HE-2300 COM ISOLAMENTO.
- 4- TERMOPAR MONTADO DENTRO DA LINHA.



REVISÃO	EMISSO DE CERTIFICAÇÃO	17/07/09	WAGNER	JRSOUZA	UFC
0	EMISSO ORIGINAL	25/05/09	WAGNER	JRSOUZA	UFC
REV.	DESCRIÇÃO	DATA	EXEC.	VERIF.	APROV.
AS INFORMAÇÕES DESTES DOCUMENTOS SÃO PROPRIEDADE DO CTGAS E DA JOULE ENERGY, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE					

RESPONSÁVEL TÉCNICO:	ÁREA:
JRSOUZA	15.300.085-CRO XV
CONTRATO:	
AS 224-2009	

CLIENTE:	CTGAS / LPG
PROGRAMA:	REVAMP DA UNIDADE PILOTO FISCHER TROPSCH
ÁREA:	LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO DE GAS

TÍTULO:	FLUXOGRAMA DE ENGENHARIA - SEÇÃO J VAPORIZADOR II - ALCOÓIS OU HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS						
PROJ.	JENERGY	EXEC.	WAGNER	VERIF.	JRSOUZA	APROV.	UFC
ESCALA S/ ESCALA		COB. PROJ.	J.DWG	COB. PROJ.	AS 224-2009	FOLHA	01 de 01
DATA	25/05/09	Nº	DE-0672.03-8430-944-JNY-010				

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](#)