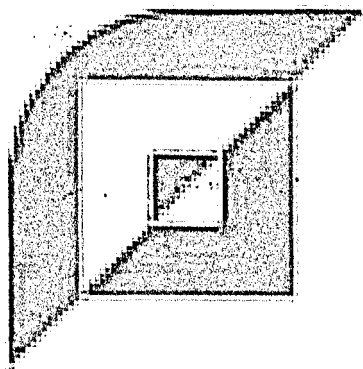
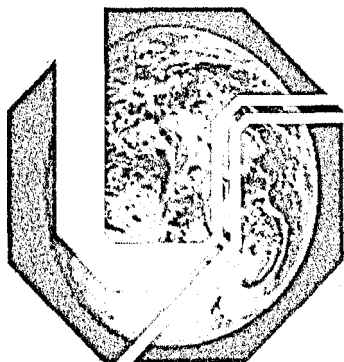


14011
544.478
C3530,
EE/mem

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR
10% Co/Nb₂O₅ NA SÍNTESE DE
FISCHER - TROPSCH EM REATOR
DE LEITO DE LAMA AGITADO**

Autor: *Gustavo Pacheco de Castro*

SISBI/UFU



1000221545

UBERLÂNDIA

2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Avaliação do catalisador 10%Co/ Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch em Reator de Leito de Lama Agitado

Gustavo Pacheco de Castro

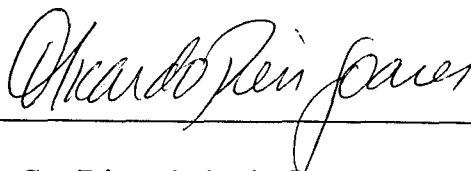
Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
obtenção do Grau de Mestre em Ciências
em Engenharia Química.

Uberlândia

2004

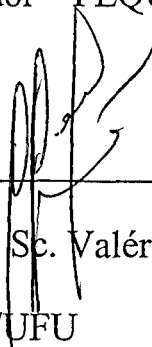
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Gustavo Pacheco de Castro
SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 26 / 11 / 2004, COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

APROVADA PELA SEGUINTE BANCA EXAMINADORA:



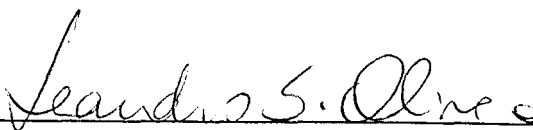
Prof. D. Sc. Ricardo Reis Soares

Orientador – FEQUI/UFU



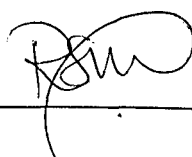
Prof. D. Sc. Valéria Viana Murata

FEQUI/UFU



Prof. Ph.D. Leandro Soares Oliveira

DEQ/UFMG



D. Sc. Robson Souza Monteiro

Pesquisador – CBMM

AGRADECIMENTOS

Especialmente, a meus pais, Rosalvo José de Castro e Aparecida de Fátima Castro, pela dedicação ao longo dos anos em repassar os valores de família para mim e meus irmãos e por me proporcionarem a oportunidade de um desenvolvimento humano e intelectual para que eu pudesse alcançar objetivos como este.

Aos colegas e amigos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, em especial aos membros do grupo de catálise: Marcos, Andréia e Miriam e ao técnico Anísio Júnior.

Pela colaboração dos alunos de iniciação científica, Lucas Pacheco Meza e Antônio Spigão, com a execução dos experimentos, e pela compreensão e apoio da amiga e namorada Lorena Basílio de Faria.

Ao professor Ricardo Reis Soares, pelo empenho e dedicação na orientação desta dissertação.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento de ácido nióbbico (HY-340) para as preparações do catalisador.

Ao PADCT III – Rodada 4, que propiciou a aquisição do reator autoclave de leito de lama e a possibilidade do Professor Leandro Soares Oliveira de participar desta banca, via recursos multimídia de vídeo conferência, conseguidos pelo projeto.

À CAPES, pelo fornecimento da bolsa de mestrado, M.Sc., durante os dois anos iniciais deste trabalho e à PETROBRÁS que, com o financiamento do projeto GTL1 permitiu a aquisição de insumos e equipamentos, além do complemento final da bolsa de mestrado, sem os quais esta dissertação não seria possível.

À todas as adversidades que surgiram durante a realização deste trabalho, pois, através da superação destas, sempre amadurecemos e progredimos.

SUMÁRIO

SIMBOLOGIA	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT	XIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 – HISTÓRICO SOBRE SFT	6
2.2 – ADSORÇÃO.....	10
2.2.1 – <i>Adsorção de H₂</i>	10
2.2.2 – <i>Adsorção de CO</i>	11
2.3 – CATALISADORES PARA A SÍNTESE DE FISCHER – TROPSCH.....	11
2.3.1 – <i>Catalisadores</i>	11
2.3.2 – <i>Pré-tratamento Catalítico e Espécies Superficiais</i>	13
2.4 – SELETIVIDADE DA SFT.....	17
2.4.1 – <i>Distribuição de Produtos de Anderson-Schulz-Flory (ASF)</i>	21
2.4.2 – <i>Desvios da distribuição de ASF</i>	23
2.5 – MEDIDAS CINÉTICAS DA SFT	34
2.5.1 – <i>Introdução</i>	34
2.5.2 – <i>Reatores de Leito de Lama</i>	36
2.5.3 – <i>Modelos de Taxa de Consumo de Gás de Síntese e Mecanismos Reacionais</i>	45
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 – PREPARO E ATIVAÇÃO DO CATALISADOR	59
3.2 – SISTEMA REACIONAL E TESTE CATALÍTICO.....	61
3.3 – CÁLCULO DAS FRAÇÕES MOLARES DA LAMA REACIONAL E DA DISTRIBUIÇÃO TOTAL DE HIDROCARBONETOS.....	72
3.4 – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PROBABILIDADE DE CRESCIMENTO DA CADEIA CARBÔNICA DO MODELO DE DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DE ANDERSON – SCHULZ – FLORY (ASF).....	76
3.5 – ESTIMATIVA DO MODELO CINÉTICO	77
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1 – SELETIVIDADE DA SÍNTESE DE FISCHER – TROPSCH.....	79
4.2 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MODELOS CINÉTICOS	92
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	97
REFERÊNCIAS	100

SIMBOLOGIA

SFT: Síntese de Fischer – Tropsch;

s : Sítio ativo do catalisador;

k_A e k_{-A} : Constantes de adsorção e dessorção;

K_{dissoc} : Constante de equilíbrio da dissociação do CO;

α : Fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica;

n ou i : Número de carbonos da cadeia;

m_n , m_i ou (w_i / i) : Fração mássica de um hidrocarboneto com n carbonos na cadeia dividida pelo número de carbonos da cadeia;

R_p : Taxa de propagação da SFT;

R_t : Taxa de terminação da SFT;

d_p : Diâmetro característico das partículas de catalisador;

$C_{i,g}$: Concentração do componente i no seio da fase gasosa;

$C_{i,ig}$: Concentração do componente i na interface gasosa;

$C_{i,il}$: Concentração do componente i na interface líquida;

$C_{i,L}$: Concentração do componente i no seio da fase líquida;

$C_{i,s}$: Concentração do componente i na superfície do catalisador;

P : Pressão Total de Reação;

P_i : Pressão parcial do componente i no gás;

k : Constante cinética (função da temperatura)

k_0 : Constante cinética pré-exponencial;

E : Energia de Ativação;

R : Constante universal dos gases ou Coeficiente de correlação da regressão não-linear;

k_{ad} : Constante de adsorção pré-exponencial;

E_{ad} : Energia de Ativação para a Adsorção;

F_i : Vazão molar do componente i ;

W_T : Massa total de catalisador utilizada na reação;

$k_{i,2}$: Coeficiente de transferência de massa da etapa 2, [s^{-1}];

σ : Taxa de dissipação de energia por unidade de massa de líquido [erg/(s)(g)];

a_g : Área interfacial bolha de gás – líquido por unidade de volume de líquido sem bolhas;

$D_{i,S}$: Difusividade molecular do componente i no solvente S , [cm^2/s];

ν : Viscosidade cinemática, [cm^2/s];

ρ_L : Densidade do líquido solvente, [g/cm^3];

N_p : Número de Potência, definido pela expressão, $N_p = \frac{P}{\rho_L N^3 D_{Ag}^5}$, em que P é a potência[erg/s]. N = Velocidade do Agitador, [rps];

D_{Ag} : Diâmetro do agitador, [cm];

M : Massa de líquido na lama, [g];

ϕ : Fator de correção ($0 < \phi < 1$) que leva em consideração o decréscimo na taxa de dissipação de energia devido às bolhas de gás:

Q : Vazão de gás, [cm^3/s];

$k_{i,j}$: Coeficiente de transferência de massa da etapa j , [s^{-1}];

Re : Número de Reynolds;

Sh : Número de Sherwood;

Sh' : Número de Sherwood modificado;

a_c : Área externa das partículas de catalisador por unidade de volume de líquido livre de bolhas de gás;

μ : Viscosidade [$g/cm/s$];

ELV: Equilíbrio Líquido – Vapor;

\hat{f}_i^G : Fugacidade do componente i na mistura gasosa que deixa o reator;

\hat{f}_i^L : Fugacidade do componente i na mistura líquida dentro do reator;

$\hat{\phi}_i^G$: Coeficientes de fugacidade parcial molar dos componentes na mistura gasosa;

γ_i : Coeficientes de atividade dos componentes na lama dentro do reator;

γ_i^∞ : Coeficientes de atividade à diluição infinita dos componentes na lama dentro do reator;

x_i : Fração Molar dos componentes na lama dentro do reator;

y_i : Fração Molar dos componentes na mistura gasosa;

$H_{i,j}$: Constante de Henry do componente i no solvente j ;

N_T^G : Número total de moles na fase gasosa;

N_T^L : Número total de moles na fase líquida;

$-r_{H_2+CO}$: Taxa de consumo de Gás de Síntese;

$-r_{CO}$: Taxa de consumo de CO;

$-r_{H_2}$: Taxa de consumo de Hidrogênio;

f_i^L : Fugacidade do componente i como hipotético líquido puro nas condições de temperatura e pressão reacional;

$\phi_{i,L}^o$: Coeficiente de fugacidade do componente i como hipotético líquido puro nas condições de temperatura e pressão reacional;

T : Temperatura do sistema reacional;

v : Volume molar do componente i como líquido;

n_i : Número de moles de i na mistura gasosa;

Z_V : Fator de compressibilidade da mistura gasosa;

k_{ij} : Parâmetro de interação binária entre o componente i e o componente j ;

P_i : Pressão de restrição do componente i ;

T_i : Temperatura de restrição do componente i ;

Z_L : Fator de compressibilidade do líquido hipotético;

n = Número total de componentes na mistura líquida dentro do reator;

a_{ij} = Parâmetro de energia independente da temperatura entre os componentes i e j ;

b_{ij} = Parâmetro de energia dependente da temperatura entre os componentes i e j ;

α_{ij} = Constante NRTL para interação binária;

v_0 : Vazão volumétrica inicial da carga reacional;

$C_{H_2}^0$: Concentração molar inicial de hidrogênio;

C_{CO}^0 : Concentração molar inicial de CO;

X_{H_2} : Conversão de H_2 ;

X_{CO} : Conversão de CO;

W_{cat} : Massa de catalisador;

$WHSV$: Velocidade Espacial Mássica;

S_i : Seletividade do componente i ;

α_{gas} : Fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica para a fase gasosa;

α_{total} : Fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica para a mistura total;

C_i : Hidrocarbonetos com i átomos de carbono na cadeia.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO GLT DA SYNTROLEUM CORPORATION	1
FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DAS RESERVAS MUNDIAIS DE GÁS NATURAL ($TCF = \text{TRILHÕES DE FT}^3$)	2
FIGURA 3 – GRÁFICO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO PARA ALGUNS HIDROCARBONETOS SIMPLES E PARA O METANOL	3
FIGURA 4 – PERFIS DE TPR PARA CATALISADORES Co/Nb_2O_5	14
FIGURA 5 – ESPECTROS DE DRS PARA OS COMPOSTOS DE REFERÊNCIA.....	15
FIGURA 6 – ESPECTRO DE DRS DOS CATALISADORES SUPOSTADOS EM NIÓBIA	15
FIGURA 7 – EFEITO DA RAZÃO H_2/CO NA DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT ($T=230^\circ C$; $P=15,2\text{BAR}$; $GHSV=348/H$)	18
FIGURA 8 – EFEITO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NAS SELETIVIDADES DE METANO, C_{5+} , BUTANO E 1-BUTENO PARA O CATALISADOR Co/TiO_2 ($T = 200^\circ C$; $P = 20\text{BAR}$; $H_2/CO = 2$).....	19
FIGURA 9 – SELETIVIDADE PARA HIDROCARBONETOS COMO FUNÇÃO DO FATOR DE PROBABILIDADE DE CRESCIMENTO DA CADEIA CARBÔNICA, α	21
FIGURA 10 – ESQUEMAS DA REAÇÃO DE CRESCIMENTO DA CADEIA CARBÔNICA. (A) MODELO CLÁSSICO DE ASF COM UMA TERMINAÇÃO CONSTANTE PARA TODOS PRODUTOS; (B) MÚLTIPLAS PROBABILIDADES DE TERMINAÇÃO A PARTIR DE UM SIMPLES INTERMEDIÁRIO.	22
FIGURA 11 – DIAGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS PARA HIDROCARBONETOS DA SFT. (A) DISTRIBUIÇÃO CLÁSSICA DE ASF; (B) PROBABILIDADES DE MÚLTIPLAS TERMINAÇÕES RENDENDO VÁRIAS DISTRIBUIÇÕES PARALELAS	23
FIGURA 12 – SELETIVIDADE TOTAL DE HIDROCARBONETOS E RAZÃO OLEFINAS/PARAFINAS EM Co/TiO_2 ($T=473K$, $H_2/CO=2.1$ E $P=2.0\text{MPA}$); Ru/SiO_2 ($T=485K$, $H_2/CO=2$ E $P=0.51\text{MPA}$); $Fe/Cu/K$ FUNDIDO E PRECIPITADO ($T=489K$, $P=1.62\text{MPA}$ E $H_2/CO=2$)	24
FIGURA 13 – FATOR, α , EM FUNÇÃO DO TAMANHO DA CADEIA CARBÔNICA	26
FIGURA 14 – PERFIL ESQUEMÁTICO DE CONCENTRAÇÃO DE OLEFINAS EM UM CATALISADOR COBERTO POR SOLVENTE (GRAXA)	27
FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DA SFT PARA O CATALISADOR $Co-ZrO_2-SiO_2$, EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE HIDROGÊNIO	28
FIGURA 16 – DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DA SFT PARA O CATALISADOR $Co-ZrO_2-SiO_2$, EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE CO	28
FIGURA 17 – DISTRIBUIÇÃO DE ASF PARA O CATALISADOR “EGGSHELL” EM DIFERENTES TEMPERATURAS. $P=15,2\text{BAR}$, $GHSV=348/H$, $H_2/CO=2$	30
FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DE ASF PARA O CATALISADOR “EGGSHELL” EM FUNÇÃO DA PRESSÃO TOTAL DE REAÇÃO. $T=221^\circ C$, $GHSV=348/H$, $H_2/CO=2$	30
FIGURA 19 – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT PARA OS CATALISADORES DE $Co/\gamma-Al_2O_3$	31
FIGURA 20 – SELETIVIDADES DA SFT PARA OS CATALISADORES 20% $Co/\gamma-Al_2O_3$	32
FIGURA 21 – REATOR DE LEITO DE LAMA TRIFÁSICO	38
FIGURA 22 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO EM UM REATOR DE LEITO DE LAMA.....	39
FIGURA 23 – CORRELAÇÃO PARA COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA ETAPA 4 EM LAMAS.....	43
FIGURA 24 – MECANISMO CARBENO PARA A SÍNTESE DE FISCHER – TROPSCH	47
FIGURA 25 – REAÇÕES SECUNDÁRIAS DE OLEFINAS	48
FIGURA 26 – HIDROGENÓLISE REVERSA PROPOSTA POR CLAEYS E VAN STEEN	49
FIGURA 27 – ESQUEMA CINÉTICO SIMPLIFICADO PARA A HIDROGENAÇÃO SUCESSIVA DO CARBONO SUPERFICIAL GERANDO O INICIADOR DA CADEIA CARBÔNICA E SE INCORPORANDO NA PRÓPRIA CADEIA	54
FIGURA 28 – INFLUÊNCIA DAS PRESSÕES PARCIAIS DE CO , H_2 E H_2O NA TAXA DE CONSUMO DE CO PARA A FORMAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NA SFT. PONTOS: DADOS EXPERIMENTAIS; LINHAS: PREDIÇÃO PELA EQUAÇÃO DE TAXA PROPOSTA (EQUAÇÃO 2-28).....	58
FIGURA 29 – UNIDADE DE SÍNTESE DE FISCHER – TROPSCH DA FEQ/UFU.....	61
FIGURA 30 – REATOR DE LEITO DE LAMA AGITADO DA UNIDADE DE SFT DA FEQ/UFU	62
FIGURA 31 – EFEITO DA PRESSÃO, TEMPERATURA E WHSV NA SELETIVIDADE DA SFT	79
FIGURA 32 – CROMATOGRAMA TÍPICO DA ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS COM MAIS DE CINCO CARBONOS NA CADEIA (C_5^+).....	80
FIGURA 33 – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT NA MISTURA REACIONAL TOTAL E NA MISTURA GASOSA QUE DEIXA O REATOR DE LEITO DE LAMA: $T = 180^\circ C$, $P = 20\text{BAR}$, $WHSV=0,194\text{ L/G}_{CAT}/H$	81
FIGURA 34 – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT NA MISTURA REACIONAL TOTAL E NA MISTURA GASOSA QUE DEIXA O REATOR DE LEITO DE LAMA: $T = 190^\circ C$, $P = 20\text{BAR}$, $WHSV = 0,105\text{ L/G}_{CAT}/H$	82

FIGURA 35 – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT NA MISTURA REACIONAL TOTAL E NA MISTURA GASOSA QUE DEIXA O REATOR DE LEITO DE LAMA: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{BAR}$, $\text{WHSV} = 0,081 \text{ L/G}_{\text{CAT}}/\text{H}$.	82
FIGURA 36 – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT NA MISTURA REACIONAL TOTAL E NA MISTURA GASOSA QUE DEIXA O REATOR DE LEITO DE LAMA: $T = 210^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{BAR}$, $\text{WHSV} = 0,090 \text{ L/G}_{\text{CAT}}/\text{H}$.	83
FIGURA 37 – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT NA MISTURA REACIONAL TOTAL E NA MISTURA GASOSA QUE DEIXA O REATOR DE LEITO DE LAMA: $T = 220^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{BAR}$, $\text{WHSV} = 0,060 \text{ L/G}_{\text{CAT}}/\text{H}$.	83
FIGURA 38 – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT NA MISTURA REACIONAL TOTAL E NA MISTURA GASOSA QUE DEIXA O REATOR DE LEITO DE LAMA: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{BAR}$, $\text{WHSV} = 0,054 \text{ L/G}_{\text{CAT}}/\text{H}$.	84
FIGURA 39 – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SFT NA MISTURA REACIONAL TOTAL E NA MISTURA GASOSA QUE DEIXA O REATOR DE LEITO DE LAMA: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 28\text{BAR}$, $\text{WHSV} = 0,081 \text{ L/G}_{\text{CAT}}/\text{H}$.	84
FIGURA 40 – VARIAÇÃO DA $(-r_{\text{CO}+\text{H}_2})$ COM O TEMPO DE REAÇÃO	92
FIGURA 41 – DISTRIBUIÇÃO DE RESÍDUO (VALOR EXPERIMENTAL MENOS VALOR PREDITO PELA EQUAÇÃO 3-22) PARA O MODELO DE RAUTAVUOMA E VAN DER BAAN	94
FIGURA 42 – DISTRIBUIÇÃO DE RESÍDUO (VALOR EXPERIMENTAL MENOS VALOR PREDITO PELA EQUAÇÃO 3-23) PARA O MODELO DE SARUP E WOJCIECHOWSKI	95
FIGURA 43 – DISTRIBUIÇÃO DE RESÍDUO (VALOR EXPERIMENTAL MENOS VALOR PREDITO PELA EQUAÇÃO 3-24) PARA O MODELO DE SCHULZ E VAN STEEN	95

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – REAÇÕES GLOBAIS PRINCIPAIS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH -----	3
TABELA 2 – CONTROLE DE SELETIVIDADE NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH PELAS CONDIÇÕES DE PROCESSO PARA CATALISADORES DE COBALTO, FERRO E RUTÊNIO (\uparrow : AUMENTA COM O AUMENTO DO PARÂMETRO, \downarrow : DECRESCER COM O AUMENTO DO PARÂMETRO, *: RELAÇÃO COMPLEXA) -----	17
TABELA 3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO E DO TIPO DE SUPORTE NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE DE CATALISADORES PARA SFT -----	20
TABELA 4 – MECANISMO PROPOSTO PARA SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE CO E H ₂ -----	48
TABELA 5 – EQUAÇÕES PARA A TAXA REACIONAL DE CONSUMO TOTAL DE GÁS DE SÍNTESE -----	50
TABELA 6 – MODELOS CINÉTICOS CONSIDERADOS NO TRABALHO DE PELUSO ET AL. -----	52
TABELA 7 – CATALISADORES E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NO ESTUDO CINÉTICO DE SCHULZ E VAN STEEN -----	53
TABELA 8 – CONSTANTES OBTIDAS PARA AS EXPRESSÕES DA TAXA E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO -----	56
TABELA 9 – CALIBRAÇÃO PELO PADRÃO GASOSO SUPELCO -----	64
TABELA 10 – CALIBRAÇÃO PELO PADRÃO GASOSO WHITE – MARTINS -----	64
TABELA 11 – CALIBRAÇÃO PELA CARGA DE ALIMENTAÇÃO -----	65
TABELA 12 – COLUNAS CAPILARES E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS UTILIZADAS -----	66
TABELA 13 – CALIBRAÇÃO PELO PADRÃO PIANO-PARAFINAS -----	66
TABELA 14 – CALIBRAÇÃO PELO PADRÃO PIANO-ISOPARAFINAS -----	67
TABELA 15 – CALIBRAÇÃO PELO PADRÃO PIANO-AROMÁTICOS -----	68
TABELA 16 – CALIBRAÇÃO PELO PADRÃO PIANO-NAFTÊNICOS -----	69
TABELA 17 – CALIBRAÇÃO PELO PADRÃO PIANO-OLEFINAS -----	70
TABELA 18 – CALIBRAÇÃO PELO PADRÃO ASTM D5442 -----	70
TABELA 19 – SELETIVIDADE DA SÍNTESE DE FISCHER – TROPSCH EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, DA VELOCIDADE ESPACIAL MÁSSICA E DA PRESSÃO REACIONAL -----	80
TABELA 20 – TAXA DE REAÇÃO E PRESSÕES PARCIAIS NA SAÍDA DO REATOR PARA CADA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL -----	93
TABELA 21 – PARÂMETROS CINÉTICOS ESTIMADOS PARA AS EQUAÇÕES 3-22, 3-23 E 3-24 -----	94

Resumo da Dissertação apresentada a FEQUI/UFU como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Química (M. Sc.).

Avaliação do catalisador 10% Co/ Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch em Reator de Leito de Lama Agitado

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do catalisador 10%Co/Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) em um reator de leito de lama agitado, mediante metodologia e unidade reacional desenvolvida pelo autor, além de avaliar três possíveis modelos da taxa de reação da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) para este catalisador, estimando os parâmetros destas equações cinéticas. O catalisador foi preparado pelo método de precipitação homogênea de forma a obter um teor de cobalto de 10% em peso. As reações foram realizadas, após redução *ex-situ* a 500°C, de 20g do catalisador 10%Co/Nb₂O₅, em um reator de leito de lama de 500mL, carregado com 150g do solvente octacosano (C₂₈H₅₈). Variaram-se a temperatura reacional de 180 a 220°C e a vazão inicial da carga reacional de 18 a 65mL/min. As pressões de reação utilizadas foram 10, 20 e 28bar. As seletividades foram calculadas mediante análises cromatográficas do efluente gasoso, relacionando as frações molares deste efluente com a composição da lama reacional, através de uma modelagem assimétrica $\gamma-\phi$ do equilíbrio líquido-vapor (ELV). Uma estimativa para o parâmetro de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica (α) foi realizada, para a mistura total de produtos e para a mistura gasosa, utilizando-se o modelo de distribuição de produtos de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Os parâmetros dos três modelos cinéticos de mecanismos reacionais plausíveis foram estimados por intermédio de análise de regressão não linear. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador 10%Co/Nb₂O₅ apresentou alta estabilidade com poucas horas de reação, pouca seletividade para metano e CO₂, e alta seletividade para C₅₊, especialmente para gasolina (C₅-C₁₁) e diesel (C₁₂-C₂₀). Os valores calculados para α foram todos maiores que 0,74, o que demonstra o potencial da SFT em reatores de leito de lama. Os parâmetros estimados dos modelos cinéticos distinguiram-se levemente dos parâmetros de outros catalisadores de cobalto, provenientes da literatura. O ajuste destes modelos aos dados experimentais apresentou coeficientes de correlação superiores a 0,94.

Palavras-chave: GTL, Síntese de Fischer-Tropsch, Cobalto, Pentóxido de Nióbio, Catalisadores de Co/Nb₂O₅, Reatores de Leito de Lama, Modelagem Cinética.

Evaluation of the 10% Co/Nb₂O₅ catalyst for the Fischer–Tropsch Synthesis by using an Agitated Slurry Reactor

ABSTRACT

The goal of this work was to evaluate the performance of a 10% Co/Nb₂O₅ catalyst for the Fischer–Tropsch Synthesis (FTS) by using an agitated slurry reactor. The author developed the reaction unit and the methodology to this evaluation and evaluated three possible FTS reaction models and the parameter estimation of the kinetic equations. The catalyst was prepared by the homogeneous precipitation method to obtain a 10%wt of cobalt supported on niobium pent oxide. The reactions were performed in a 500mL slurry reactor containing 20g of the 10% Co/Nb₂O₅ catalyst, which was *ex-situ* reduced at 500°C, and 150g of octacosane (C₂₈H₅₈) solvent. The reaction temperature varied from 180 to 220°C and the initial flow rate of the reaction mixture varied from 18 to 65 mL/min. The operating reaction pressures were 10, 20 and 28bar. The reaction selectivity was calculated through chromatographic analysis of gaseous effluent relating its molar fractions with the slurry composition by an γ - ϕ asymmetric model of the liquid–vapor equilibrium (LVE). An estimative of the carbon chain growth probability parameter (α) for the total products and gaseous mixture was obtained by using the Anderson–Schulz–Flory (ASF) products distribution model. Parameters for the three kinetic models and a possible reaction mechanism were estimated by non–linear regression analysis. The results showed that the 10% Co/Nb₂O₅ catalyst presented a good stability within few hours of reaction, low selectivity to methane and carbon dioxide, and high selectivity to C₅⁺ hydrocarbons, especially in the range of gasoline (C₅–C₁₁) and diesel (C₁₂–C₂₀). The calculated values for α were all greater than 0.74, which demonstrate the potential of the FTS in slurry–type reactors. The parameters estimated for the kinetic models were slightly different than the others cobalt catalysts obtained from the literature. The adjustment of the models to the experimental data showed correlation coefficients greater than 0.94.

Key–Words: GTL, Fischer–Tropsch Synthesis, Cobalt, Niobium Pent oxide, Co/Nb₂O₅ Catalysts, Slurry Reactor, Kinetic Modeling

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é a reação de produção de hidrocarbonetos mediante CO e H₂ (gás de síntese). Ela permite formar hidrocarbonetos de longa cadeia com alto valor agregado utilizando gás natural ou associado, relativamente de baixo custo, que é convertido a gás de síntese pela reação de reforma e/ou oxidação parcial. Além de formar produtos de fácil transporte e úteis de uma matéria-prima que antes era reinjetada ou queimada, ela leva a combustíveis sintéticos mais limpos, pois estes são livres de metais pesados e de compostos contendo enxofre, presentes no óleo cru, além da ausência de compostos aromáticos, permitindo uma melhor combustão e uma redução na emissão de poluentes.

Novas e rigorosas leis podem promover a substituição ou combinação de combustíveis convencionais por/com combustíveis provenientes da SFT. Além disso, a elevação dos preços do barril de petróleo, a crescente demanda por combustíveis e a conscientização mundial dos efeitos poluentes causados ao meio ambiente poderão causar uma troca do estoque de alimentação da indústria química para gás natural. Espera-se que o gás natural seja o principal recurso energético comercial do atual século.

Os processos GTL (*Gas To Liquid*) existentes para a conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, com maior valor agregado, envolvem três operações unitárias distintas. Primeiro, o gás natural é convertido em gás de síntese por reforma a vapor, oxidação parcial ou, ainda, por reforma autotérmica. Em seqüência, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos (*syncrude*) usando o processo de SFT. Por último, o *syncrude* é convertido, por hidrocraqueamento, em gasolina, diesel ou querosene. Um exemplo é o processo GTL da empresa Syntroleum [1], esquematizado na Figura 1.

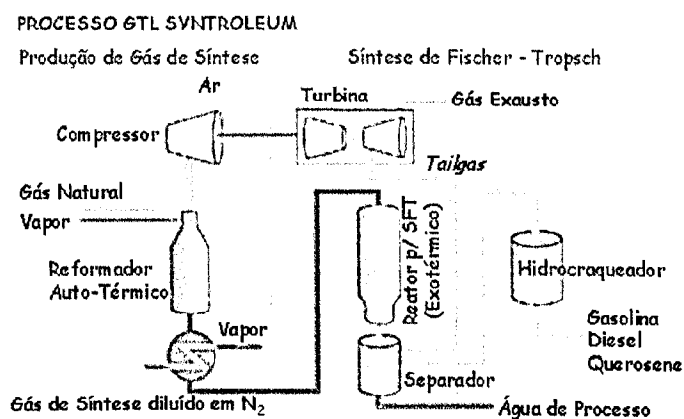


Figura 1 – Fluxograma do Processo GLT da Syntroleum Corporation [1]

As reservas mundiais de gás natural têm crescido a uma taxa maior que as reservas de petróleo. Atualmente, as reservas mundiais de gás natural excedem 5.000 trilhões de ft^3 (142 trilhões de m^3), representando 83% da energia total oferecida pelas reservas de petróleo, as quais possuem em torno de 75% de óleo cru pesado, menos desejável [2]. Em algumas regiões remotas, o custo do gás natural tem sido estimado abaixo de $\$0.25/\text{MMBtu}$ ($\$0,85/\text{MWh}$), enquanto que o custo da reinjeção do gás associado a partir da produção de óleo cru, como uma alternativa para a queima, pode exceder bastante este valor. Em torno de 2.500 trilhões de ft^3 (71 trilhões de m^3) destas reservas de gás natural estão localizadas em regiões remotas de difícil acesso, inviabilizando o transporte econômico deste gás para os centros consumidores. Portanto, o processo GTL representa uma alternativa para o aproveitamento destas reservas baratas de gás natural. Este rápido crescimento no volume de reservas de gás natural em pontos remotos do planeta e os avanços crescentes em tecnologia têm estimulado projetos de processos GTL. Um escopo das reservas de gás natural espalhadas pelo planeta está representado na Figura 2.

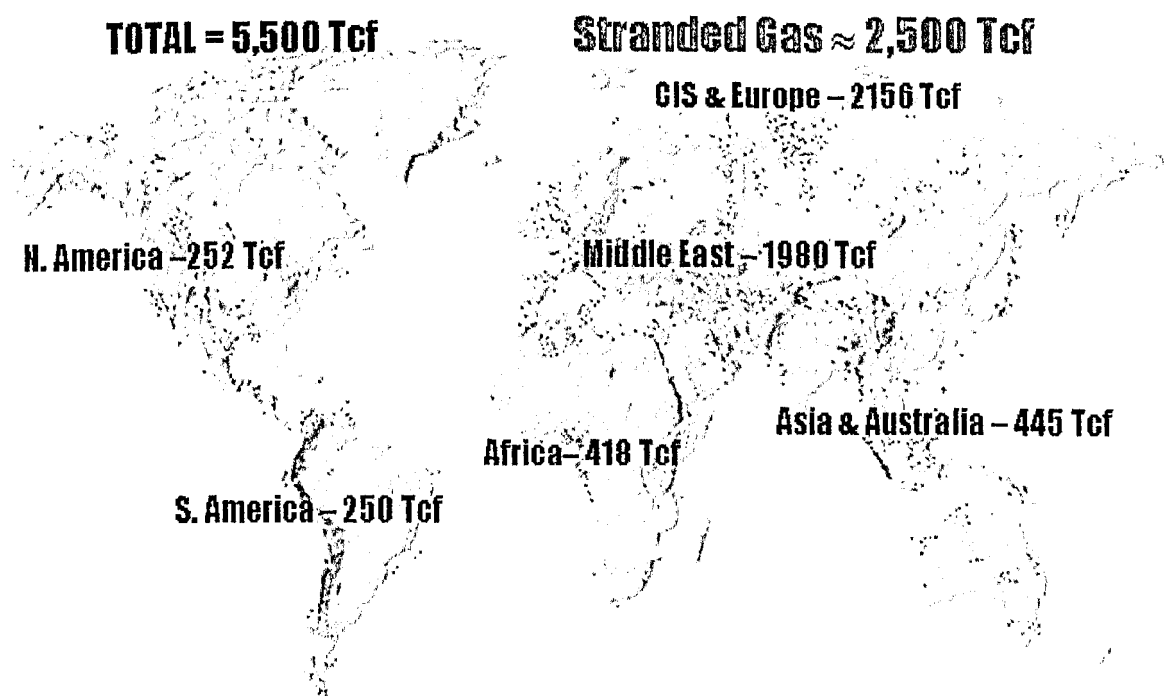


Figura 2 – Distribuição das reservas mundiais de gás natural (Tcf = Trilhões de ft^3) [3]
($1\text{ft}^3 = 2,832 \cdot 10^{-2} \text{m}^3$)

A conversão de gás de síntese para hidrocarbonetos alifáticos foi descoberta por Fischer e Tropsch em 1923. As reações globais da SFT estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Reações Globais Principais na Síntese de Fischer-Tropsch [4]

Reações Principais	
1. Parafinas	$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ $(n+1)H_2 + 2nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nCO_2$
2. Olefinas	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ $nH_2 + 2nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nCO_2$
3. Reação de Shift*	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Reações Paralelas	
4. Álcoois*	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$ $(n-1)H_2 + (2n-1)CO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)CO_2$
5. Oxidação/Redução do Catalisador	$(a) M_xO_y + yH_2 \rightarrow yH_2O + xM$ $^*(b) M_xO_y + yCO \rightarrow yCO_2 + xM$
6. Formação de Carbetos Metálicos*	$yC + xM \rightarrow M_xC_y$
7. Reação de Boudouard	$2CO \rightarrow C + CO_2$

*: Importantes apenas para catalisadores a base de ferro

As reações 1, 2 e 4 representadas na Tabela 1, são todas acompanhadas por uma queda substancial na energia livre de Gibbs (Figura 3). Todas estas reações são exotérmicas, de forma que a geração de produtos é favorecida em temperaturas mais baixas, conforme mostra a Figura 3.

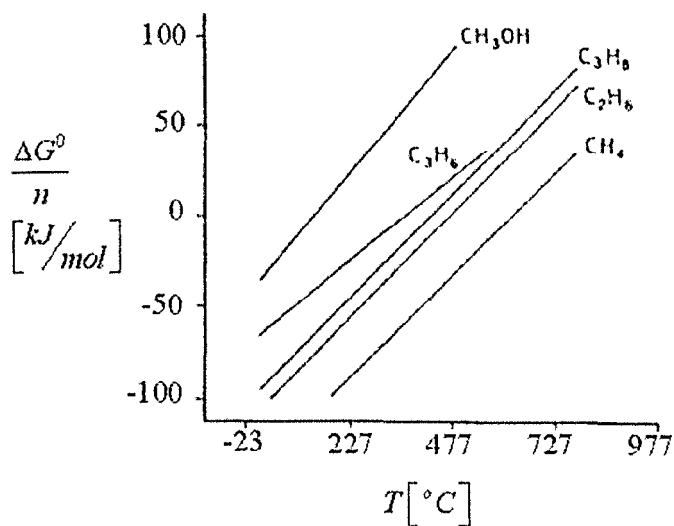


Figura 3 – Gráfico da Energia Livre de Formação para alguns hidrocarbonetos simples e para o metanol [5]

O espectro de produtos da síntese de Fischer-Tropsch consiste de uma mistura multicomponente complexa de hidrocarbonetos lineares e ramificados e produtos oxigenados.

Os produtos principais são parafinas e α -olefinas lineares. Combustíveis produzidos por SFT são de alta qualidade devido à reduzida aromaticidade e a ausência de enxofre. A fração destilada intermediária tem um elevado número de cetanos, resultando em propriedades de combustão superiores e emissões reduzidas de poluentes.

A síntese de hidrocarbonetos é catalisada por metais como Cobalto, Ferro e Rutênio. Atualmente, ferro e cobalto são utilizados comercialmente nas seguintes condições de processo: 200–300°C e 10 – 60bar. O cobalto é o metal mais adequado para desenvolvimentos de catalisadores para a síntese direta de gasolina ou óleo diesel via Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Porém, como catalisadores de cobalto são preparados com teores metálicos entre 5 e 30% em peso, deve-se realizar sua dispersão em suportes adequados e uma otimização entre custo e atividade/seletividade. A influência do tipo de catalisador e do suporte de catalisadores de cobalto na taxa e na distribuição dos produtos da SFT foi estudada, por exemplo, por Iglesia [6] e Mendes [7]. Zhang et al. [8], através de uma revisão da literatura referente a catalisadores de cobalto, observaram que, de acordo com os trabalhos de Frydman et al. [9] e de Soares et al. [10], catalisadores de cobalto suportados em óxido de nióbio apresentam uma elevação da seletividade para hidrocarbonetos na faixa de gasolina e, principalmente, de diesel, não usual para outros catalisadores da SFT.

Neste sentido, Soares et al. [11] e Silva et al. [12], utilizando reatores de leito fixo e diferenciais, estudaram catalisadores de cobalto suportados em Nb_2O_5 e verificaram que estes apresentaram uma alta seletividade a hidrocarbonetos pesados quando reduzidos em temperaturas maiores que 450°C.

Entretanto, a SFT em colunas de flotação ou em reatores de leito de lama agitados é mais atrativa em comparação a reatores de leito fixo, devido às seguintes vantagens (Saxena[13]): baixa queda de pressão no reator, efetiva transferência de calor resultando em temperaturas estáveis no reator, possível ausência de limitações por transferência de massa e possibilidade de resfriamento contínuo das partículas do catalisador. Além disso, vale ressaltar que estudos cinéticos e mecanicistas são mais convenientes em reatores de leito de lama agitados, pois nestes equaciona-se o balanço de massa conforme um reator de mistura ou CSTR (*Continuos Stirred Tank Reactor*). Assim, o sistema reacional utilizado nesta dissertação para a obtenção dos dados experimentais foi um reator de leito de lama agitado mecanicamente.

Um projeto ótimo em relação ao rendimento e seletividade de produtos desejáveis requer um profundo entendimento de hidrodinâmica, cinética reacional e química de Fischer-Tropsch. A modelagem matemática da SFT em colunas de flotação foi revista por Saxena et

al.[14] e mais recentemente por Saxena[13]. Ele mostrou que nenhum dos modelos avaliados é preciso o suficiente para um projeto confiável do reator. O problema parece ser a falta de equações cinéticas confiáveis baseadas em mecanismos de reação realísticos.

A maioria dos estudos relativos à cinética e seletividade da SFT objetiva a melhoria do catalisador e postulam cinéticas empíricas, normalmente por lei de potência, para as taxas de conversão de CO e H₂. Entretanto, poucos trabalhos têm como objetivo a determinação de expressões para a taxa de reação intrínseca, baseadas em mecanismos de reação plausíveis. Alguns autores derivaram expressões de taxa para o consumo de reagentes seguindo modelos de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) e derivaram também, formulações quantitativas para descrever a distribuição de produtos, entre eles parafinas e olefinas lineares e ramificadas e álcoois.

Modelos que combinam o consumo global de reagentes e a distribuição de produtos são bastante escassos na literatura, mas são de extrema importância para o entendimento e modelagem deste processo.

Devido ao fato de não existir na literatura nenhuma informação sobre a cinética reacional utilizando-se catalisadores de cobalto suportado em nióbia (Co/Nb₂O₅) e uma vez que todos os testes catalíticos realizados com estes catalisadores foram feitos em reatores de leito fixo ou em reatores diferenciais, a presente dissertação teve como objetivos desenvolver uma unidade experimental de testes, criar uma metodologia de análise inovadora e avaliar o catalisador 10%Co/Nb₂O₅ na SFT em um reator em leito de lama agitado, procurando determinar, através dos resultados experimentais obtidos, os melhores modelos para a taxa reacional de consumo de CO ou de gás de síntese.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – HISTÓRICO SOBRE SFT

No início do século passado, Fischer e seu grupo realizaram a conversão do CO e H₂ em um produto que consistia, principalmente, de hidrocarbonetos. A descoberta da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), publicada em 1923, utilizou catalisadores de ferro e de cobalto. Tanto o níquel, quanto o rutênio são, também, capazes de catalisar a produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular via SFT. No entanto, instalações industriais foram construídas somente nos anos 30, com processos a baixas pressões e utilizando catalisadores de cobalto.

O principal desenvolvimento tecnológico para a industrialização de combustíveis via Síntese de Fischer-Tropsch, ocorreu na Alemanha, nos laboratórios de Frans Fischer, no instituto *Kaiser Wilhelm for Coal Research* (atual Instituto *Max Plank*), em colaboração com a companhia *Ruhrchemie*. Tal desenvolvimento levou a produção de 600.000 t/ano em 1945. Naquela época, existiam justificativas bélicas para a produção de combustíveis líquidos a partir da Síntese de Fischer - Tropsch.

Posteriormente, ocorreu uma reorientação do pós-Segunda Guerra Mundial (1945-1955), com desenvolvimento de novos processos em SFT, como por exemplo, o processo em leito fluidizado, na planta de *Browsville*; o processo de circulação catalítica de *Kellog*; o processo ARGE (*Rüchemie-Lurgi*) com leito fixo e reator multitubular; construção e avanços na planta de SFT, na África do Sul. Nestes dez anos, as grandes reservas naturais de carvão, o aumento do consumo de combustíveis líquidos e as previsões pessimistas sobre as reservas de petróleo, estimularam o interesse na SFT.

Porém, tais previsões estavam erradas. Durante os quinze anos seguintes (1955-1970), o cenário energético mundial era governado por um fornecimento de petróleo abundante e barato. Novas descobertas de grandes campos petrolíferos, na Arábia Saudita, no Mar do Norte e em outras áreas modificaram o cenário econômico mundial tornando o processo da SFT pouco competitivo. Em consequência, apenas poucos grupos continuaram suas pesquisas na SFT, como por exemplo, a SASOL (*South African Synthetic Oil Ltd.*), indústria de SFT da África do Sul, detentora de uma reserva de carvão própria e extremamente barata, impulsionada pelo boicote dos países produtores de petróleo devido ao regime Apartheid, vigente na época.

Desenvolvimentos em SFT voltaram a ser feitos em 1973, devido à crise do petróleo. O medo do desaparecimento das reservas petrolíferas e do boicote feito pelos maiores países produtores de petróleo incentivou a síntese de Fischer-Tropsch nos anos 70 e 80. Os programas energéticos de USA, Japão e Europa promoveram o desenvolvimento do processo de Fischer - Tropsch baseado em carvão. Plantas de carvão e óleo pesado foram construídas para produzir, simultaneamente, gás de síntese para a produção de metanol e para a síntese de Fischer - Tropsch (SFT).

Nos últimos anos, a maioria das grandes refinarias internacionais e várias outras companhias petroquímicas têm anunciado progressos ou planos em projetos GTL ([2], [15]). Segundo Fleisch et al. [15], diversos fatores estão convergindo para o crescimento da indústria GTL:

1. O desejo de monetarizar as reservas de gás natural de difícil acesso;
2. Incentivo de companhias energéticas visando o acesso à novas fontes de gás;
3. A demanda do mercado por combustíveis limpos e por fontes mais baratas para a alimentação da indústria química;
4. O rápido desenvolvimento tecnológico de multinacionais atuantes em pesquisa e desenvolvimento (P&D) em processos GTL e de novas companhias petroquímicas que passaram a focalizar mais projetos de P&D nesta área;
5. Crescente interesse dos países detentores de grandes reservas de gás natural.

A construção e operação de plantas GTL em escala comercial e piloto têm elevado bastante o nível de experiência das companhias petroquímicas:

- A experiência da *Shell* é, principalmente, devido sua planta GTL comercial de Bintulu, Malásia, com capacidade para produção de 12500 bpd de destilados intermediários (*gasoil*, querosene, nafta);
- A *SASOL* possui bastante experiência em processos industriais de CTL (*Coal To Liquid*), com operações industriais desde a década de 1950, além da experiência industrial em processos GTL, principalmente, devido a Mossogas, uma subsidiária da *SASOL* com capacidade de produção de 22500 bpd de combustíveis líquidos derivados do gás natural;
- A *ExxonMobil* adquiriu experiência em processos GTL através de suas plantas comercial e piloto, na Nova Zelândia e nos Estados Unidos, respectivamente. Sua planta comercial (denominada *Mobil*) era direcionada para a produção de gasolina, com capacidade de 14500 bpd e sua planta demonstrativa, de Baton

Rouge LA, possui capacidade de 200 bpd. No fim da década de 1990 a Mobil parou sua produção comercial de gasolina;

- Outras companhias como *BP*, *Syntroleum*, *Rentech* e *Conoco* possuem ou estão desenvolvendo unidades piloto para processos GTL com capacidades variadas de 70 a 400 bpd.

A SASOL, por exemplo, está planejando mais duas plantas com capacidade de 30.000 barris por dia (bpd), uma na Nigéria com parceria com a *Chevron* e outra no Qatar com a *Qatar Petroleum*; a *Shell International* está avaliando uma planta GTL de 70.000 bpd na Indonésia; a *ExxonMobil* possui um projeto de uma planta GTL de 100.000 bpd no Alaska com previsão de *start-up* em 2005; a *Syntroleum* planeja construir uma planta GTL de 10.000 bpd em Western, Austrália; a *Rentech* está estudando a possibilidade de construção de uma planta GTL de 150 – 200.000 bpd na Bolívia. (1 bpd = 0,159 m³/dia).

Uma visão geral atual dos principais processos GTL é dada a seguir ([2], [15]):

- *SASOL*: O processo SSPD (*Sasol Slurry-Phased Distillate*) envolve a reforma autotérmica do gás natural a gás de síntese e a conversão do gás de síntese por SFT em hidrocarbonetos líquidos pesados, seguida pela recuperação do catalisador, pelo hidrocraqueamento e recuperação dos destilados médios formados. Um catalisador de cobalto, com pequenas quantidades de promotores e suportado em alumina ou sílica, é usado na forma de partículas dispersas em um solvente reacional médio.
- *Shell*: O processo SMDS (*Shell Middle Distillates Synthesis*) inicia-se com a produção de gás de síntese, utilizando a tecnologia de gaseificação da Shell, baseada na oxidação parcial não catalítica do gás natural. A segunda etapa envolve a formação de parafinas pesadas por SFT em um reator de leito fixo multi-tubular através de um catalisador de cobalto suportado. A última etapa hidrocraqueia as parafinas pesadas para destilados médios usando um catalisador de platina ou paládio.
- *ExxonMobil*: O processo AGC-21 (*Advanced Gas Conversion technology 21st century*) da ExxonMobil é similar ao processo SSPD da SASOL. A principal diferença está na reforma do gás natural pela oxidação parcial e reforma a vapor em um simples reator de leito fluidizado. A SFT ocorre empregando-se um catalisador próprio de cobalto suportado em titânia. Os hidrocarbonetos pesados são hidroisomerizados e hidrocraqueados em um reator de leito fixo através de um catalisador de paládio ou de platina próprios.

- *Syntroleum*: A maior diferença entre os três processos GTL acima e o processo da Syntroleum está no uso de ar ao invés de oxigênio para etapa de reforma do gás natural. Esta companhia desenvolveu um catalisador próprio, para SFT, de cobalto suportado em alumina com alta atividade e seletividade a parafinas pesadas. O fluxograma simplificado do processo GTL da *Syntroleum* está representado na Figura 1.
- *Rentech*: A *Rentech* está focada no desenvolvimento de processos GTL com a etapa da SFT em reatores de leito de lama utilizando catalisadores a base de ferro, visando a utilização de gás de síntese derivado não apenas do gás natural, mas também de hidrocarbonetos sólidos ou líquidos.
- *Conoco*: Esforços significantes estão sendo colocados no desenvolvimento do catalisador e na tecnologia do reator de SFT, desde o final da década de 1990, quando a empresa foi adquirida pela *DuPont*. Em 1997, as empresas iniciaram o programa de desenvolvimento da SFT. Uma planta piloto de 400 bpd foi aprovada no início de 2001. Ela utiliza um processo catalítico de oxidação parcial (CoPOXTM) para produção de gás de síntese e um reator de leito de lama com um catalisador proprietário a base de cobalto para a SFT. O início das operações ocorreu no primeiro semestre de 2003.
- *BP*: Desde a década de 1980, a *BP* tem trabalhado no desenvolvimento da tecnologia GTL. A unidade de testes, instalada em Nikiski, Alaska, possui capacidade de produção de 300 bpd de hidrocarbonetos líquidos. As principais etapas do processo consistem de um reformador compacto e do reator para a SFT, utilizando catalisador próprio. Esta planta piloto iniciou suas operações no primeiro semestre de 2002.

A *SASOL*, através de uma *joint-venture* com a multinacional *Engelhard* (uma das maiores companhias fabricantes de catalisadores do mundo) inaugurou em Junho de 2002 uma fábrica de catalisadores de 20 milhões de Euros em *De Meern*, Holanda, dedicada à produção exclusiva do catalisador de cobalto a ser utilizado no processo em leito de lama LTFT (*Low Temperature Fischer – Tropsch*) da *SASOL* ([16]). A empresa possui um programa de pesquisa e desenvolvimento (P&D) para melhorar o desempenho dos três tipos de catalisadores utilizados em seu processo de SFT (Cobalto, Rutênio e Ferro). Segundo Fink et al. [2], o catalisador de cobalto tem provado ser o mais ativo, o mais seletivo e o mais

mecanicamente resistente, com um tempo de vida esperado de três anos, maior do que o dos demais catalisadores.

De acordo com estes autores, a capacidade mundial atual da produção de combustíveis via processos GTL é estimada em 5000 m³/dia. Uma capacidade total de 70000 m³/dia deverá ser atingida em 2010, se todos os onze principais complexos para SFT sucederem. A Shell conta com mais de 40% de sua capacidade projetada. Como um exemplo da comercialização desta tecnologia, a Royal Dutch/Shell, a DaimlerChrysler e uma companhia de ônibus do Reino Unido estão colaborando em testes onde os veículos desta companhia são abastecidos com combustíveis produzidos via SFT ([1], [2]).

2.2 – ADSORÇÃO

2.2.1 – Adsorção de H₂

Moléculas de hidrogênio reagem ou em estado molecular ou via adsorção dissociativa. A maioria dos metais de transição é capaz de dissociar H₂ na superfície catalítica. Calores de quimissorção de H₂ em metais não suportados do grupo VIII aumentam na seguinte ordem: Co, Ni, Fe [5]. Adsorção dissociativa de hidrogênio está esquematizada abaixo:



em que s é um sítio ativo do catalisador, k_A e k_{-A} são as constantes de adsorção e dessorção de hidrogênio, respectivamente, dependentes da temperatura.

A maioria dos estudos de adsorção de hidrogênio ocorre em metais puros. Entretanto, catalisadores para a SFT são, geralmente, metais suportados e promovidos. Sobre condições de processos de SFT, os catalisadores consistem de misturas de materiais catalíticos (metal, óxidos metálicos e carbetos metálicos). Conner e Falconer [17] estudaram a influência do fenômeno denominado *spillover* em catálise heterogênea. *Spillover* procede pela difusão superficial de espécies adsorvidas de uma superfície para outra distinta, a qual não adsorve as espécies ativas sobre as mesmas condições. *Spillover* de hidrogênio de um óxido ou de uma superfície de carbono é importante porque a maioria dos catalisadores metálicos consiste de partículas de metais suportadas em óxidos. Hidrogênio, usualmente, dissocia-se em uma superfície metálica e então, ocorre *spillover* para o suporte. Desta forma, o suporte catalítico pode atuar como um reservatório atômico de hidrogênio. A influência do *spillover* de

hidrogênio, normalmente, não é quantificada em equações de taxa cinética de reação da SFT, no entanto, pode ser bastante significativa.

2.2.2 – Adsorção de CO

Ambas, adsorção associativa e dissociativa de CO, ocorrem. Medidas de adsorção de CO (e H₂) em catalisadores suportados para SFT são extremamente valiosas para dedução de esquemas de mecanismo reacional.

Adsorção dissociativa de CO tem sido demonstrada por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS), para Ni, Co, Ru, e Fe a elevadas temperaturas (T > 350 K) [5]. Adsorção associativa de CO via uma ligação carbono – metal é o estado precursor para dissociação. CO pode ser dissociado de acordo com:



Em temperatura ambiente, a adsorção de CO é dissociativa em metais mais à esquerda da tabela periódica (Cr, Mn, Fe), e molecular nos outros metais (Co, Ni, Ru). Em altas temperaturas e pressões, CO dissocia-se na maioria dos metais de transição. Dependendo das condições do processo, vários tipos de CO estarão presentes no catalisador (molecular, dissociado e CO adsorvido associativamente).

2.3 – CATALISADORES PARA A SÍNTESE DE FISCHER – TROPSCH

2.3.1 – Catalisadores

Os catalisadores mais comuns para a SFT são metais do grupo VIII (Co, Ru e Fe). Alguns catalisadores de Níquel são também citados para a produção de hidrocarbonetos de elevado peso molecular.

Catalisadores de ferro são normalmente utilizados devido seu baixo custo relativo aos demais metais ativos para a SFT. A maioria dos metais utilizados recentemente para a SFT é preparada por técnicas de precipitação. Novos métodos de preparação de catalisadores sinterizam e fundem óxidos metálicos com promotores desejados. Catalisadores, a base de ferro, promovidos por metais alcalinos têm sido utilizados industrialmente por muitos anos para a SFT. Estes catalisadores, no entanto, possuem uma alta atividade para a reação de shift

e elevada seletividade para olefinas, sendo estáveis apenas quando gás de síntese com uma elevada razão H_2/CO é convertido. A atividade dos catalisadores de ferro decresce através da inibição dos produtos pela água. Esta inibição limita a conversão atingida e leva a uma operação de reciclo do gás após a remoção da água formada juntamente com condensados orgânicos. Além disso, catalisadores a base de ferro são suscetíveis a uma maior desativação por oxidação e por deposição de coque.

Rutênio é bastante atrativo cataliticamente para processos de SFT, entretanto, o seu custo em comparação a catalisadores de ferro ou de cobalto (cerca de 570.000 vezes o valor do ferro) e sua quantidade limitada em reservas naturais, tornam sua aplicação industrial praticamente impossível, sendo utilizado apenas em teores próximos a 0,1%. Além disso, em pressões relativamente baixas ($P < 100$ bars), rutênio produz bastante metano e fornece mais produtos oxigenados (o que é uma desvantagem se o objetivo for a produção de gasolina ou óleo diesel), enquanto que somente à elevadas pressões, rutênio é seletivo para graxas de elevado peso molecular.

O níquel tende a formar carbonila de níquel a elevadas pressões, e a temperaturas elevadas muda a seletividade da reação para a formação, principalmente, de metano.

Catalisadores de cobalto promovem maiores rendimentos, têm um tempo de vida mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro), possuem atividade desprezível para a reação de shift, não são inibidos pela presença de água e produzem predominantemente alcanos lineares. A principal desvantagem são os altos custos do cobalto em relação ao ferro. Desta forma, catalisadores de cobalto são viáveis em processos de SFT baseados em gás natural para a produção de destilados intermediários e de produtos de elevado peso molecular. O cobalto é, portanto, o mais promissor dos metais para desenvolvimentos de catalisadores para a síntese de gasolina ou óleo diesel via Síntese de Fischer-Tropsch. Porém, como catalisadores de cobalto são preparados com teores metálicos entre 5 e 30% em peso, deve-se realizar sua dispersão em suportes adequados e uma otimização entre custo e atividade/seletividade. A influência do suporte de catalisadores de cobalto na taxa e na distribuição dos produtos da SFT foi estudada por Iglesia [6], Mendes [7] e Zhang et al. [8]. Estes últimos autores realizaram uma revisão de estudos recentes relativos aos efeitos dos suportes, de promotores e de métodos de preparação no desempenho de catalisadores de cobalto na SFT.

Desta forma, o projeto de catalisadores para a SFT voltou-se, principalmente, para a utilização de cobalto como metal ativo para a produção de gasolina, diesel, graxas de elevado peso molecular ou derivados químicos, como álcoois e olefinas.

2.3.2 – Pré-tratamento Catalítico e Espécies Superficiais

No estudo da catálise, o pré-tratamento de catalisadores é um dos processos fundamentais. Entre as etapas deste pré-tratamento estão a calcinação e a redução. Durante a calcinação as espécies óxidas precursoras dos sítios ativos são formadas. Estes precursores influenciam diretamente na redutibilidade dos catalisadores afetando, desta forma, suas propriedades catalíticas, como atividade, seletividade e estabilidade. Os catalisadores, na forma de óxidos metálicos, são sujeitos a processos de redução para tornarem-se ativos para a SFT. Cobalto, níquel e rutênio são, normalmente, sempre reduzidos em H_2 em temperaturas entre 200 e 500°C.

Sistemas catalíticos com cobalto suportado em óxidos redutíveis, como TiO_2 e Nb_2O_5 , apresentam características particulares como, a supressão da capacidade de quimissorção de gases após redução em altas temperaturas e a recuperação total ou parcial desta capacidade após tratamento de oxidação seguido de redução à baixas temperaturas.

Soares et al. [11] estudaram a influência do método de preparo nas propriedades catalíticas dos catalisadores Co/Nb_2O_5 . Impregnação seca e precipitação homogênea sem (filtração da suspensão logo após a precipitação) e com envelhecimento (filtração depois de 2 horas) foram as técnicas empregadas no preparo destes catalisadores. A nióbia (com uma área BET de 25 m^2/g) foi obtida pela calcinação do ácido níobico a 600°C. Prepararam-se catalisadores contendo 5% em peso de cobalto (precursor nitrato) com calcinação a 400°C, por 3 horas.

Utilizaram-se técnicas como DRX, DRS, TPR e TPO na caracterização de possíveis fases de cobalto presentes nos catalisadores. Além disso, prepararam-se misturas de $Co_3O_4 + Nb_2O_5$ e de $CoO + Nb_2O_5$ para a obtenção de espectros de referência.

Os espectros de redução dos catalisadores e das misturas de referência preparadas estão representados na Figura 4. Observaram-se duas regiões de redução durante a TPR. Apenas, a mistura $CoO + Nb_2O_5$ apresentou uma única zona de redução, tendo início em torno de 600K, análoga à segunda região de redução observada para os três catalisadores. Os espectros de TPR da mistura $Co_3O_4 + Nb_2O_5$ e dos três catalisadores permitem concluir uma redução em duas etapas. Na região I, ocorreria a redução $Co^{+3} \rightarrow Co^{+2}$, e na região II, $Co^{+2} \rightarrow Co^0$. Os espectros para os três catalisadores distinguiram-se apenas em relação às temperaturas das zonas de redução.

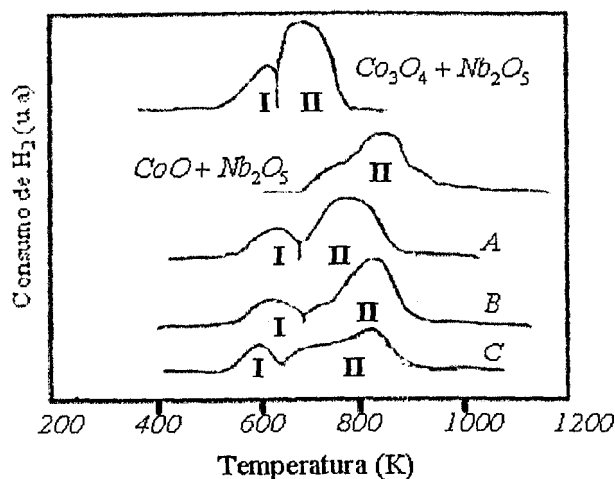


Figura 4 – Perfis de TPR para catalisadores Co/Nb_2O_5 [11]

A: Catalisador preparado por impregnação seca

B: Catalisador preparado por precipitação homogênea sem envelhecimento

C: Catalisador preparado por precipitação homogênea com envelhecimento

Através da Figura 4, observa-se um excesso de consumo de H_2 para o catalisador C, indicando, desta forma, uma possível redução do suporte (NbO_x). Pôde-se confirmar esta redução por meio do ensaio de TPO, feito após o TPR, o qual apresentou um pico extra a $593^\circ C$, além da oxidação em duas etapas, $Co^0 \rightarrow Co^{+2} \rightarrow Co^{+3}$, atribuída aos dois primeiros picos ($410^\circ C$ e $500^\circ C$).

Noronha et al. [18] utilizaram técnicas de DRX, DRS, XPS, TPR e medidas magnéticas para melhor identificar as espécies superficiais em catalisadores de Co/Nb_2O_5 ($A_{Nb_2O_5}^{BET} = 50 m^2/g$). Preparam-se catalisadores com 1 a 10% em peso de teor metálico através de impregnação seca com uma solução aquosa de nitrato de cobalto. A temperatura de calcinação foi $400^\circ C$. Vários compostos de referência foram preparados: (a) Co_3O_4 , (b) CoO , (c) $CoNb_2O_6$ calcinado a $600^\circ C$ e (d) $CoNb_2O_6$ calcinado a $900^\circ C$. Os espectros de DRS destes compostos estão representados na Figura 5.

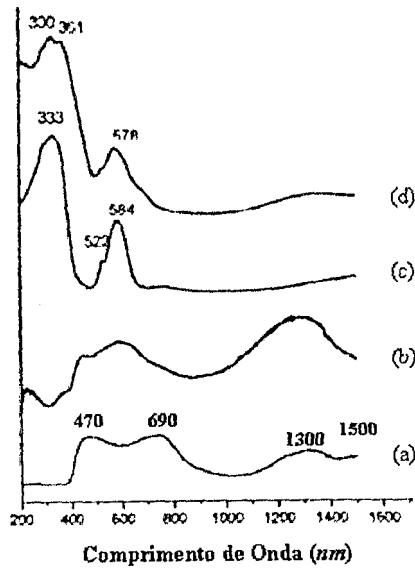


Figura 5 – Espectros de DRS para os compostos de referência [18]
 (a) Co_3O_4 , (b) CoO , (c) $CoNb_2O_6$ calcinado a $600^\circ C$ e (d) $CoNb_2O_6$ calcinado a $900^\circ C$

A partir de uma comparação com os espectros de referência representados na Figura 5, pôde-se interpretar os espectros de DRS dos catalisadores suportados em nióbia (Figura 6).

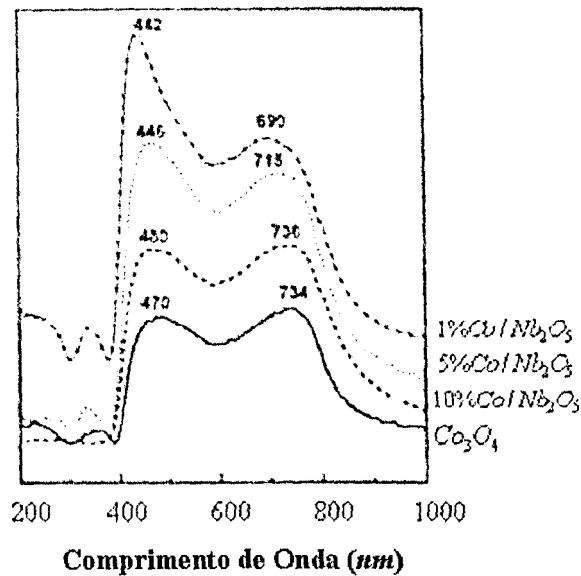


Figura 6 – Espectro de DRS dos catalisadores suportados em nióbia [18]

Analisando-se os espectros das Figuras 5 e 6, pode-se concluir que os catalisadores com teores metálicos de 5 e 10% de Co são constituídos de uma maior quantidade de espécies Co_3O_4 e que, com o decréscimo do teor metálico, os deslocamentos das bandas para menores comprimentos de onda indicaram a presença de compostos de niobato de cobalto. Estes resultados indicaram a presença de duas fases distintas de cobalto na superfície da nióbia:

espécies Co^{+2} e partículas de Co_3O_4 . Estas fases estariam dispostas da seguinte forma: uma monocamada de uma fase superficial de espécies Co^{+2} e “ilhas” de partículas de Co_3O_4 sobre esta monocamada.

Durante o ensaio de TPR para o catalisador com 10% de cobalto observaram-se três regiões de redução diferentes: à 360°C, à 438°C e à 520°C. As reduções à 360°C e à 438°C corresponderiam às duas etapas de redução de partículas de Co_3O_4 ($Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$) e a redução à 520°C corresponderia à redução das espécies Co^{+2} , provavelmente da monocamada ligada à nióbia. Para os catalisadores com menor teor metálico, o segundo e o terceiro pico se misturaram, indicando uma redutibilidade semelhante entre as espécies Co^{+2} , provenientes da redução de partículas de Co_3O_4 ou da monocamada ligada ao suporte.

Além disso, estes autores calcularam a quantidade de Co_3O_4 presente nos catalisadores, através do consumo de H_2 no primeiro pico ($Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3 \cdot CoO + H_2O$). A fração de Co_3O_4 aumentou de 30% para 84% quando se aumentou o teor metálico de 1 para 10% de cobalto. Estes resultados permitiram concluir que catalisadores com menores teores metálicos possuem uma maior fração de espécies Co^{+2} em interação com a nióbia e que, para altos teores metálicos, partículas de Co_3O_4 começam a se formar, co-existindo com as espécies Co^{+2} . Ensaio de medidas magnéticas, realizados depois da redução dos catalisadores, confirmaram os resultados acima. Outro resultado relevante, obtido a partir de medidas magnéticas, foi o menor grau de redução relativo ao valor calculado a partir do consumo de H_2 durante o ensaio de TPR. Este resultado indicou uma possível redução parcial da nióbia. De fato, a presença de NbO_2 nos catalisadores, detectada por DRX, depois de uma redução a 900°C, confirmou esta redução parcial.

Conclui-se, a partir dos testes realizados com diferentes técnicas e catalisadores, que o cobalto, em suportes como nióbia, possui duas fases principais: uma monocamada de espécies Co^{+2} em interação com o suporte e partículas de Co_3O_4 “ilhadas” sobre esta monocamada. A fração destas fases no catalisador depende do teor metálico e do método de preparo do catalisador. A formação de niobatos de cobalto provém da difusão das espécies Co^{+2} na rede do suporte através da etapa de calcinação. Em elevados teores de cobalto, a fase Co_3O_4 é segregada na superfície do catalisador. Ensaio de TPR e medidas magnéticas indicaram que as espécies Co^{+2} interagindo com o suporte, apresentam baixa redutibilidade, sendo reduzidas somente, em temperaturas elevadas. Nestas temperaturas, para catalisadores suportados em óxidos redutíveis, como Nb_2O_5 , ocorre, possivelmente, a redução dos niobatos

de cobalto, formados durante a etapa de calcinação, gerando a formação de NbO_2 e o fenômeno SMSI (*strong metal support interaction*).

2.4 – SELETIVIDADE DA SFT

As condições de processo, bem como o catalisador, influenciam a seletividade dos produtos. Os efeitos da temperatura, pressões parciais de H_2 e CO , composição e redução do catalisador serão discutidos brevemente. A Tabela 2 mostra a influência geral de diferentes parâmetros na seletividade da SFT em catalisadores de cobalto, rutênio e ferro.

Tabela 2 – Controle de Seletividade na Síntese de Fischer-Tropsch pelas condições de processo para catalisadores de cobalto, ferro e rutênio (\uparrow : Aumenta com o aumento do parâmetro, \downarrow : Decresce com o aumento do parâmetro, *: Relação complexa) [4]

Parâmetro	Crescimento da cadeia	Ramificação da cadeia	Seletividade p/ olefinas	Seletividade p/ álcoois	Seletiv. p/ CH_4	Deposição de Coque
Temperatura	\downarrow^*	\uparrow	*	\downarrow	\uparrow	\uparrow
Pressão	\uparrow	\downarrow	*	\uparrow	\downarrow	*
H_2/CO	\downarrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow
V. Espacial	\downarrow	*	\uparrow	\uparrow	\uparrow	*

• Os autores Peluso et al. [19] e Everson e Moulder [20] avaliaram uma influência inversa da temperatura no crescimento da cadeia.

Segundo vários autores uma elevação na temperatura resulta em um deslocamento para produtos com um número menor de carbonos, tanto em catalisadores de cobalto ([4], [21], [22]) quanto de ferro ([23], [24]) e de rutênio [21].

Entretanto, Peluso et al. [19] avaliaram a SFT em um reator tipo Berty, utilizando um catalisador 'eggshell' de Co/Zr suportado em Sílica. Estes catalisadores são preparados com a fase ativa depositada apenas na superfície externa da partícula de catalisador, visando eliminar a resistência para transferência interna de massa. Estes autores concluíram que temperaturas elevadas proporcionam maiores conversões de CO e, ao contrário dos autores van der Laan e Beenackers [4], Dry [21] e Hurlbut et al. [22], proporcionam uma maior probabilidade de crescimento da cadeia carbônica (maior α), rendendo uma fração elevada de hidrocarbonetos indesejáveis de maior peso molecular (C_{20}^+). Everson e Moulder [20] também reportaram esta influência da temperatura. Uma explicação fundamentada para este efeito seria que em maiores temperaturas, elevadas conversões de CO são atingidas. Desta forma, de acordo com a estequiometria da reação de formação de hidrocarbonetos via SFT, a razão H_2/CO diminui

até um nível que favorece a formação de produtos de elevado peso molecular, mesmo em temperaturas mais altas. Uma discussão sobre a distribuição de produtos obtida por estes autores foi realizada no item 2.4.2 – Desvios da Distribuição de ASF.

A maioria dos estudos conclui que a seletividade de produtos muda na direção de produtos mais pesados e mais oxigenados com a elevação da pressão total ([4], [21], [22]). Aumentando a razão H_2/CO em um reator, hidrocarbonetos mais leves e olefinas menores predominarão ([23], [24], [22]). Os resultados experimentais de Peluso et al. [19] mostraram que uma maior pressão total de operação, com um valor fixo da razão H_2/CO ou, uma maior pressão parcial de CO em uma pressão total fixa (Figura 7), aumenta a conversão de CO e promove o crescimento da cadeia carbônica para hidrocarbonetos de maior peso molecular.

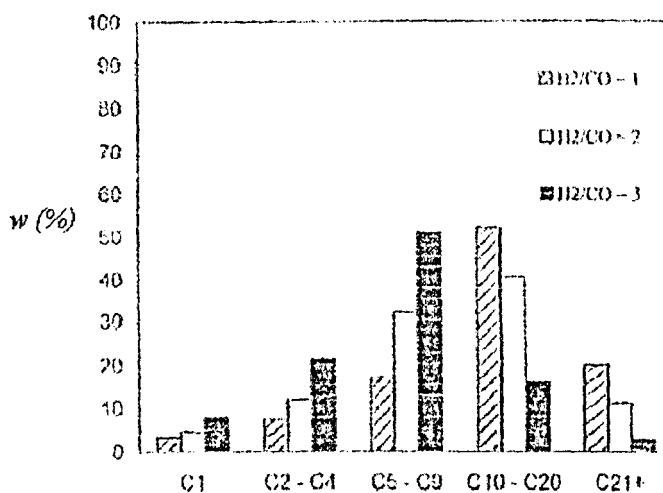


Figura 7 – Efeito da razão H_2/CO na distribuição de produtos da SFT ($T=230^\circ C$; $P=15,2bar$; $GHSV=348/h$) [19].

Peluso et al. [19] concluíram que maiores velocidades espaciais geram uma menor conversão de CO, uma menor probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, e, conseqüentemente, rendimentos acentuados de frações hidrocarbônicas mais leves. Kuipers et al. [25] com um catalisador de “folha” de cobalto, Bukur et al. [26] em um catalisador comercial de ferro suportado e Iglesia et al. [27] com um catalisador de rutênio suportado em titânia, observaram um aumento da razão olefinas/parafinas com a diminuição do tempo de residência (isto é, um decréscimo na conversão). Bukur et al. [26] não mediram nenhum efeito da velocidade espacial no peso molecular dos produtos hidrocarbonetos, enquanto que Iglesia et al. [27] observaram uma elevação do peso molecular médio dos produtos com o aumento do tempo de residência. A seletividade para metano e olefinas diminui com o decréscimo da velocidade espacial, enquanto que a seletividade para parafinas C_4^- não é afetada, conforme

mostra a Figura 8, para um catalisador de cobalto suportado em titânia [28]. O efeito da velocidade espacial nas reações secundárias de olefinas está discutido no item 2.4.2 – Desvios da Distribuição de ASF.

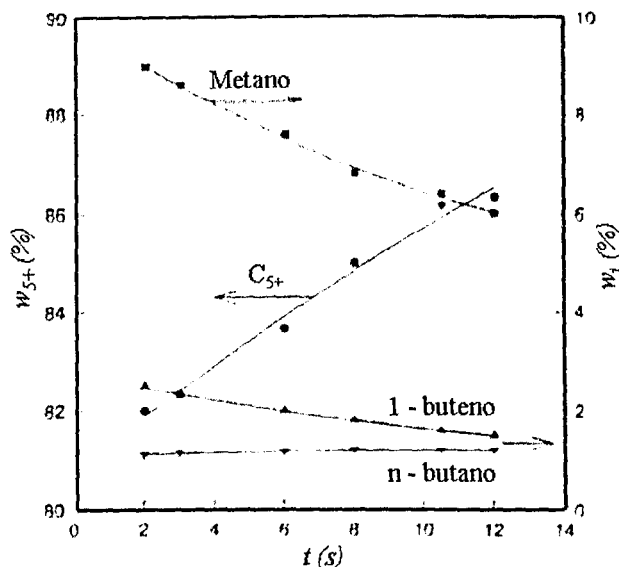


Figura 8 – Efeito do tempo de residência nas seletividades de metano, C₅₊, butano e 1-buteno para o catalisador Co/TiO₂ [28] (T = 200°C; P = 20bar; H₂/CO = 2)

Hosseini et al. [29] estudaram o efeito da adição de rutênio em catalisadores de Co/Al₂O₃ na SFT em reator de leito de lama agitado. Estudos de caracterização dos catalisadores promovidos com 0,5% e 1,0% de Ru mostraram maior extensão de redução, melhor dispersão de cobalto e uma diminuição do tamanho das partículas de cobalto. No entanto, observou-se uma redução do volume de poros do catalisador. Estes catalisadores exibiram elevadas conversões de CO. Porém, elevando-se o conteúdo de Ru para 1,5% e 2,0% estes resultados se inverteram, isto é, a extensão de redução de cobalto e a conversão de CO diminuiram. Desta forma, a seletividade da SFT permaneceu inalterada, devido à influência oposta das variáveis avaliadas, apresentando maiores valores para hidrocarbonetos na faixa da gasolina (C₅ – C₁₁). As distribuições de hidrocarbonetos obtidas por estes autores não seguiram o padrão de ASF, apresentando, para todos os catalisadores avaliados, um excesso de metano, uma deficiência de C₂ a C₄ e uma alta seletividade para C₅₊, com um valor de α , na faixa da gasolina (C₅ – C₁₁), maior que a unidade. Uma análise destas distribuições foi realizada no item 2.4.2 – Desvios da Distribuição de ASF.

Silva et al. [12] utilizaram os catalisadores 5%Co/Nb₂O₅ e 5%Co/Al₂O₃ para avaliar a influência do tipo de suporte e da temperatura de redução na atividade e seletividade

da SFT, em reator de leito fixo. A preparação destes catalisadores foi por impregnação do suporte com solução aquosa de nitrato de cobalto seguida pela calcinação durante 16 h, a 400°C. Após a calcinação das amostras, mediu-se as áreas superficiais BET para cada catalisador: $Co/Nb_2O_5 = 23 \text{ m}^2/\text{g}$ e $Co/Al_2O_3 = 9 \text{ m}^2/\text{g}$. A existência do efeito SMSI (*Strong Metal Support Interaction*) foi confirmada para o catalisador Co/Nb_2O_5 durante redução a temperatura elevada.

A Tabela 3 mostra o efeito da temperatura de redução e do tipo de suporte na atividade e seletividade. Com o aumento da temperatura de redução do catalisador Co/Nb_2O_5 , de 300°C para 500°C, observou-se uma diminuição na seletividade para formação de metano, de 52,3% para 14,1%, e a seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos aumentou de 16,1% para 48,8%. Além disso, ocorreu uma forte queda da taxa de reação, de $0,65 \mu\text{molCO}/\text{s}/\text{g}_{\text{cat}}$ para $0,11 \mu\text{molCO}/\text{s}/\text{g}_{\text{cat}}$. Nota-se ainda, de acordo com a Tabela 3, que não ocorreram alterações nas seletividades para formação de metano e para formação C_5^+ , nem na taxa de reação, com a elevação da temperatura de redução para o catalisador Co/Al_2O_3 .

Tabela 3 – Influência da temperatura de redução e do tipo de suporte na atividade e seletividade de catalisadores para SFT [12]

Catalisador	$T_{\text{red}} (^{\circ}\text{C})$	$S_{CH_4} (\%)$	$S_{C_5^+} (\%)$	$R_{CO} (\mu\text{mol}/\text{s}/\text{g}_{\text{cat}})$	X (%)
Co/Nb_2O_5	300	52,3	16,1	0,645	9,7
	500	14,1	48,8	0,113	8,2
Co/Al_2O_3	300	54,5	12,8	0,610	16,9
	500	56,2	11,4	0,660	16,5

Estes resultados (queda na taxa de reação e aumento da seletividade para C_5^+) para o catalisador Co/Nb_2O_5 , foram justificados pelos autores devido à presença de espécies NbO_2 que possivelmente estariam “bloqueando” frações do cobalto metálico (efeito SMSI).

De fato, catalisadores de cobalto suportado em nióbia, apresentam diferentes propriedades catalíticas frente à hidrogenação de CO, principalmente, quando reduzidos em temperaturas superiores a 400°C. Observou-se que durante a calcinação, espécies de niobatos de cobalto são formadas. Estas espécies se decompõem durante a redução formando espécies NbO_x que são possivelmente as causadoras do efeito SMSI.

Devido ao enorme número de variáveis que afetam a atividade e seletividade de catalisadores Co/Nb_2O_5 , pesquisadores têm-se voltado para estudos relativos à fenômenos superficiais visando esclarecimentos mais concretos sobre tais variações.

2.4.1 – Distribuição de Produtos de Anderson-Schulz-Flory (ASF)

Quando a cadeia carbônica é formada pela inserção ou adição de intermediários C_1 com probabilidades constantes de crescimento, então, a distribuição dos produtos da SFT será dada pela distribuição padrão de Anderson-Schulz-Flory ([30], [31]). Por este modelo, a distribuição para n-parafinas pode ser descrita pela seguinte equação:

$$m_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (2-4)$$

em que o fator de probabilidade de crescimento da cadeia, α , é independente de n e m_n é a fração mássica de um hidrocarboneto com n carbonos na cadeia dividida pelo número de carbonos da cadeia. Este fator α é definido como:

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (2-5)$$

em que R_p e R_t são as taxas de propagação e terminação, respectivamente. O fator α determina a distribuição total do número de carbonos dos produtos da SFT, como mostrado na Figura 9.

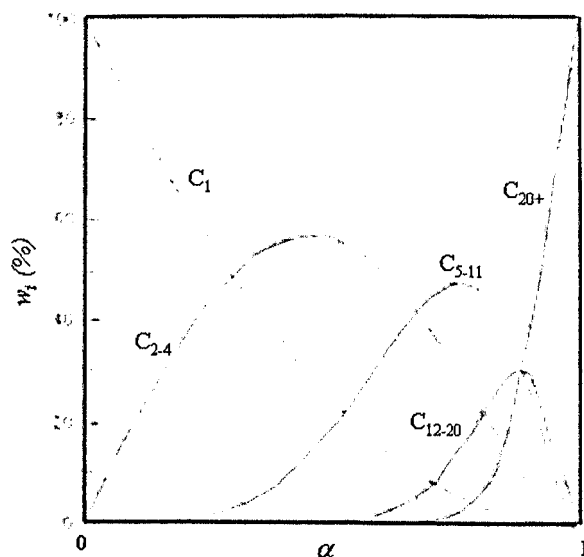


Figura 9 – Seletividade para hidrocarbonetos como função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α [32]

O intervalo de α é dependente das condições da reação e do tipo de catalisador. Uma avaliação destes fatores na distribuição de hidrocarbonetos da SFT e, conseqüentemente, no

fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α , se encontra no item 2.4.2 – Desvios da Distribuição de ASF.

A Figura 10(a) mostra o mecanismo de crescimento da cadeia carbônica para um α constante. A equação de ASF não distingue entre diferentes tipos de produtos. Um gráfico semi-logarítmico de m_n contra o número de carbonos, n , rende o denominado diagrama de Schulz-Flory, Figura 11(a), onde a inclinação da linha reta fornece o fator α .

Na prática, uma mistura multicomponente de produtos é formada. Os principais produtos são olefinas e parafinas. Dependendo das condições do processo e do catalisador, produtos oxigenados, hidrocarbonetos ramificados e β -olefinas podem, também, ser formados. Glebov e Kliger [33] mostraram que a equação original de ASF (equação 2-4) pode ser modificada para a descrição de produtos multicomponentes da SFT. A Figura 10(b) mostra o esquema reacional para este modelo; o diagrama de Schulz-Flory está representado na Figura 11(b). Glebov e Kliger [33] assumiram que todos os produtos são formados a partir do mesmo intermediário. A fração de um produto i , tipo de componente (parafinas, olefinas, álcoois, etc.), com número de carbonos n , pode ser calculada a partir da expressão:

$$\sum_i m_n^i = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \tag{2-6}$$

em que,
$$\alpha = \frac{k_p}{k_p + \sum_i k_t^i} \tag{2-7}$$

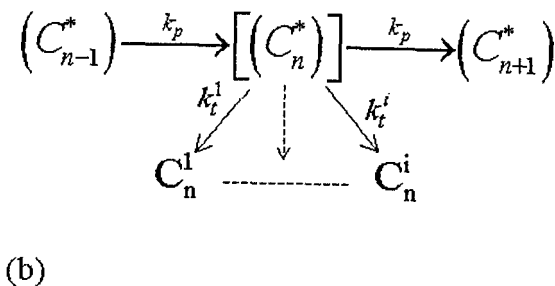
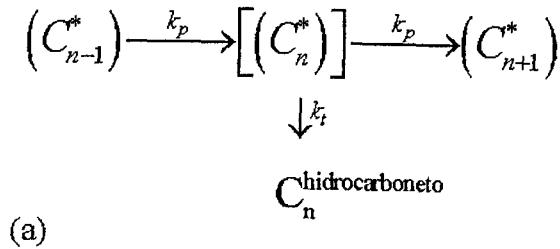


Figura 10 – Esquemas da reação de crescimento da cadeia carbônica [4]. (a) Modelo clássico de ASF com uma terminação constante para todos produtos; (b) Múltiplas probabilidades de terminação a partir de um simples intermediário.

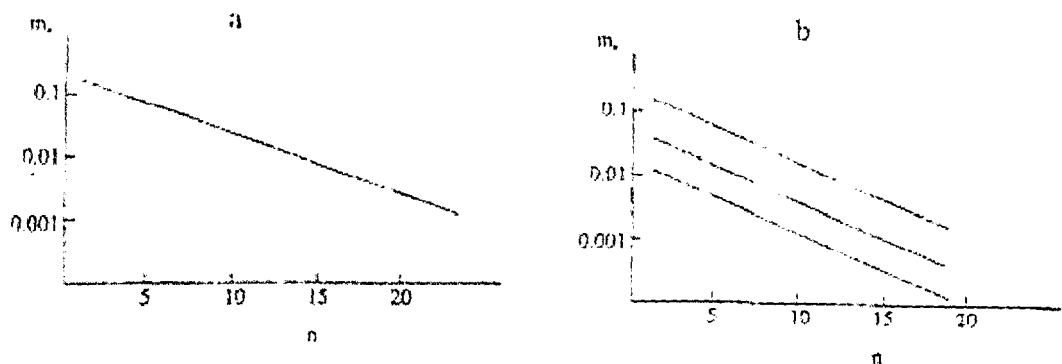


Figura 11 – Diagramas de distribuição de produtos para hidrocarbonetos da SFT [4]. (a) Distribuição clássica de ASF; (b) Probabilidades de múltiplas terminações rendendo várias distribuições paralelas

Porque Glebov e Klinger [33] assumiram α ser o mesmo para os diferentes tipos famílias de produtos (parafinas, iso-parafinas, olefinas, etc), um gráfico semi-logaritmico de m_n contra o número de carbonos mostra várias linhas paralelas (ver Figura 11(b)). Entretanto, a maioria das distribuições de produtos mostra linhas variando a inclinação e, portanto, modelos mais compreensivos são necessários para descrever estes desvios do modelo simplificado de distribuição de ASF.

2.4.2 – Desvios da distribuição de ASF

Desvios significantes da distribuição de produtos de ASF são analisados na literatura. Estes desvios foram, algumas vezes, atribuídos à dificuldades analíticas e à condições não estacionárias do processo reacional. Entretanto, novas técnicas analíticas possibilitaram explicações mais fundamentadas para estes desvios observados. Estas explicações compreendem: Alto Rendimento relativo de metano; Anomalias na distribuição de etano e eteno; Variações no parâmetro de crescimento da cadeia carbônica, α , e decréscimo exponencial da razão olefinas/parafinas. Um exemplo destes desvios, em catalisadores de cobalto, ferro e rutênio, está mostrado na Figura 12.

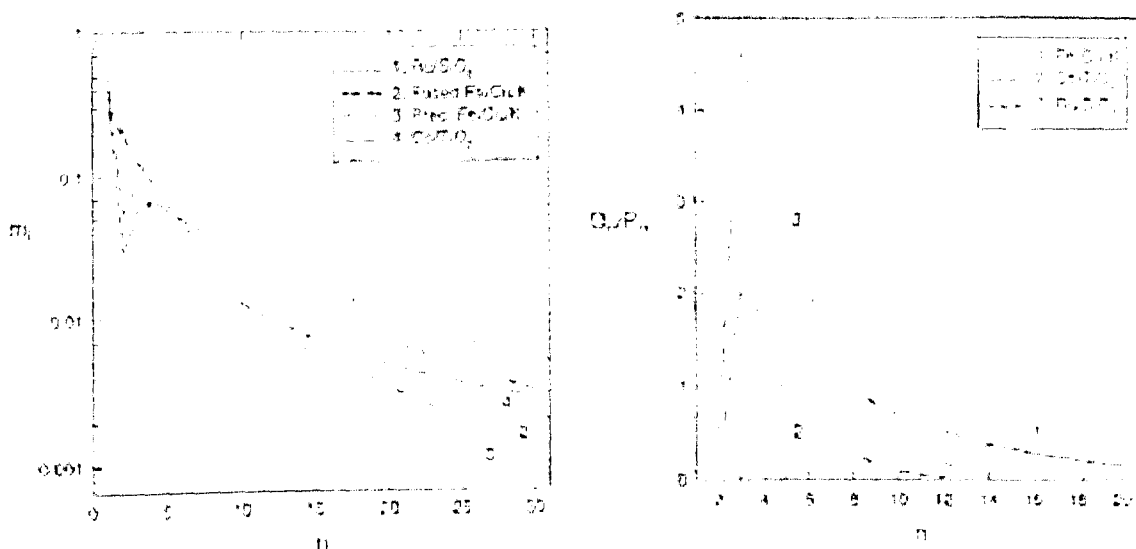


Figura 12 – Seletividade Total de hidrocarbonetos e Razão olefinas/parafinas em Co/TiO_2 ($T=473\text{K}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2.1$ e $P=2.0\text{MPa}$); Ru/SiO_2 ($T=485\text{K}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$ e $P=0.51\text{MPa}$); Fe/Cu/K fundido e precipitado ($T=489\text{K}$, $P=1.62\text{MPa}$ e $\text{H}_2/\text{CO}=2$) [34] [35]

Alto Rendimento relativo de metano

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar o observado experimentalmente na Figura 12 relativo às altas quantidades produzidas de metano. Wojciechowski [36] e Sarup e Wojciechowski [37] modelaram a distribuição de parafinas lineares e ramificadas com o uso de probabilidades de terminação da reação de polimerização. Neste sentido, o rendimento excessivo de metano foi descrito por um parâmetro separado para o aumento da probabilidade de terminação em precursores C_1 . O parâmetro de probabilidade de terminação em metano parece ser de 5 a 20 vezes maior do que a probabilidade de terminação em parafinas.

Schulz et al. [38] assumiram um sítio catalítico diferente para a reação de metanação tentando explicar a formação excessiva de metano observada em catalisadores de cobalto em um reator leito de lama.

Limitações de transferência de massa e energia foram citadas na literatura como possíveis razões para os altos rendimentos de metano. Dry [39] reportou que limitações de transferência de massa resultariam em um acréscimo dos produtos favorecidos termodinamicamente (como por exemplo, metano). A existência de pontos quentes, devido aos altos calores de reação, pode resultar em um decréscimo do parâmetro de crescimento da cadeia carbônica e em um maior rendimento de metano.

Hidrogenólise secundária pode ocorrer em catalisadores para a SFT [40]:



Este tipo de reação decresce fortemente com o aumento das pressões de CO e H₂O e com temperaturas do reator menores que 275^oC.

Em catalisadores comuns para SFT é difícil atribuir um processo responsável para o aumento da produção de metano em qualquer situação. Por exemplo, vários sítios ativos presentes nos catalisadores podem resultar em determinada fase ativa que favoreça a formação de metano ([38]) ou ainda, em ausência de limitações difusionais de massa, o acréscimo do rendimento de metano é mais provável devido ao aumento da mobilidade superficial do precursor do metano ([36], [37]).

Anomalias na distribuição de etano e eteno

Wojciechowski [36] utilizou a reatividade dos precursores C₂ para prever o aumento da produção de etano. Dependendo das condições do processo, a probabilidade de terminação em etano é de 0,5 a 2 vezes o valor da probabilidade de terminação em parafinas.

Reações secundárias são, freqüentemente, assumidas serem a principal razão para as anomalias na distribuição de produtos C₂: (i) incorporação de eteno nas cadeias carbônicas crescentes, (ii) rápida readsorção de eteno, (iii) hidrogenólise de eteno e (iv) hidrogenação de eteno para etano.

Variações no parâmetro de crescimento da cadeia carbônica, α , e decréscimo exponencial da razão olefinas/parafinas

Pela Figura 12 observa-se que em torno do número de carbonos 10, a inclinação do gráfico semilogaritmico (m_n versus n) aumenta. Este fenômeno tem sido observado em catalisadores com a fase ativa de ferro, cobalto e rutênio. Sugestões para este aumento em α ou para a probabilidade de dois fatores distintos são a ocorrência de sítios catalíticos diferentes ou a existência de diferentes reações de terminação da cadeia carbônica. Um exemplo da variação de α , com o comprimento da cadeia é mostrado na Figura 13 para vários catalisadores.

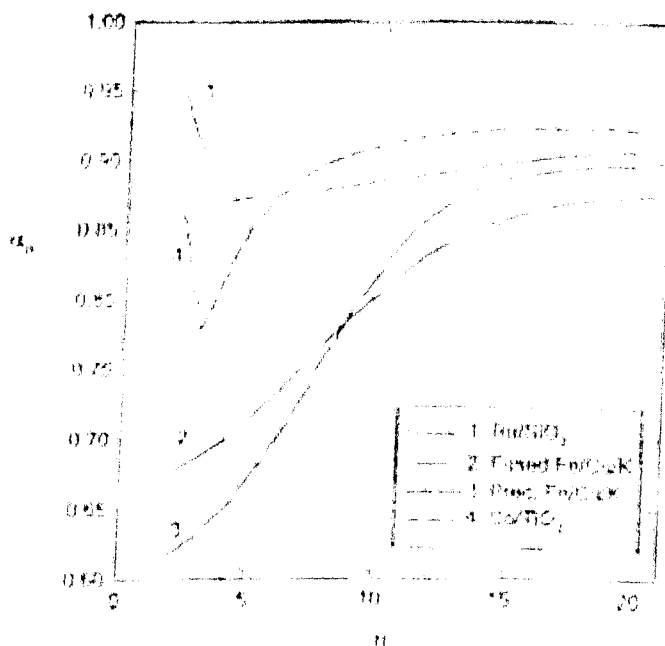


Figura 13 – Fator, α , em função do tamanho da cadeia carbônica [36] [37]

Múltiplos sítios catalíticos não podem explicar o decréscimo na razão olefinas/parafinas com o aumento no comprimento da cadeia, n , com o aumento do tempo de residência e com o aumento da razão H_2/CO no reator. Kuipers et al. [25] concluíram que a ocorrência de reações secundárias (hidrogenação, reinserção, hidrogenólise e isomerização) é a explicação mais razoável para estes desvios da distribuição de ASF. Reações secundárias, bem como readsorção, são afetadas diretamente pelo tempo de residência. Geralmente, aceita-se que reações secundárias de olefinas dependem do comprimento da cadeia carbônica. Com o aumento do número de carbonos na cadeia ocorre uma diminuição na razão olefinas/parafinas, O_n/P_n (Figura 12), e um acréscimo no fator α (Figura 13). Três diferentes propostas para processos dependentes de n (número de carbonos na cadeia) na SFT foram dadas por estes autores:

1. Limitações Difusionais
2. Solubilidade no solvente (graxa da SFT)
3. Força de adsorção

Desta forma, os efeitos interfaciais de olefinas reativas próximas às superfícies gás-graxa e graxa-catalisador são importantes. A Figura 14 mostra uma representação esquemática do perfil de concentração de olefinas em um catalisador com uma camada de graxa (solvente). A concentração de olefinas dissolvidas na fase solvente ($x = d$) pode ser relacionada à concentração de olefinas na fase gasosa por equilíbrio líquido – vapor (ELV). A produção em

estado estacionário de olefinas resulta em um gradiente de concentração no filme de graxa, que depende da taxa de produção de olefinas, da espessura do filme de solvente (d) e da difusividade do produto com n carbonos na cadeia (D_n). Na interface graxa-catalisador ($x = -\delta$), ocorrerá a adsorção que depende de n .

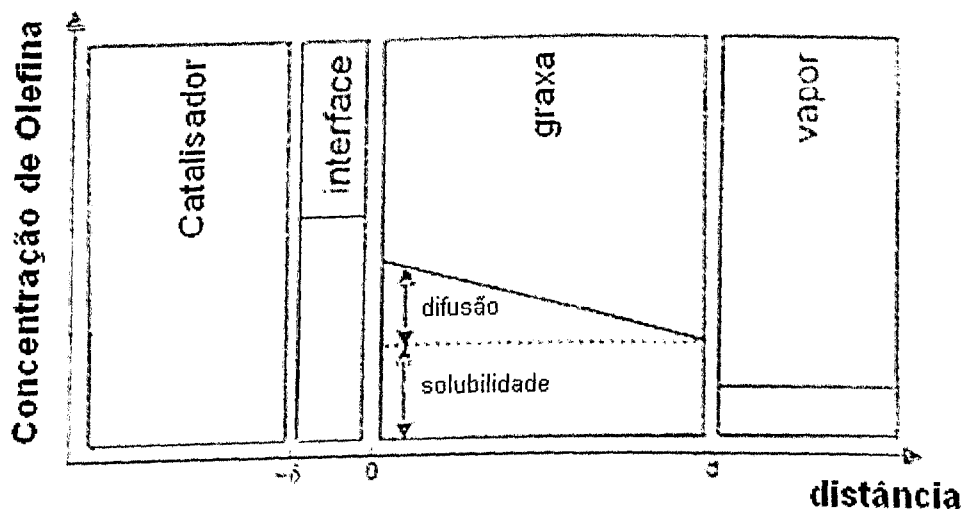


Figura 14 – Perfil esquemático de concentração de olefinas em um catalisador coberto por solvente (graxa) [25]

Portanto, de acordo com Kuipers et al. [25], reações secundárias de olefinas em catalisadores de ferro, cobalto e rutênio são responsáveis pelas seletividades observadas. A reação secundária mais importante é a readsorção de olefinas, mais acentuada em catalisadores de cobalto, resultando na re-iniciação do processo de crescimento da cadeia carbônica. Altas pressões de CO e H₂O inibem as reações de hidrogenação e craqueamento em comparação à readsorção de olefinas. Reações secundárias de olefinas dependem do comprimento da cadeia carbônica (n), resultando em um decréscimo da razão O_n/P_n e em um acréscimo da probabilidade de crescimento da cadeia (α) com o aumento de n .

Patzlaff et al. [41] mostraram que, para catalisadores de cobalto, a readsorção e incorporação de 1-alcenos não pode ser considerada a principal razão dos desvios da distribuição de ASF. Todos os seus experimentos sugeriram, também, que estes desvios da distribuição de ASF seriam consequência de dois diferentes mecanismos de crescimento da cadeia carbônica, causando uma superposição de duas distribuições de ASF distintas. Conseqüentemente, as distribuições de número de carbonos seriam representadas por esta superposição.

O efeito das pressões parciais de CO e de H₂ nas distribuições apresentadas por estes autores foi avaliado através de dados experimentais, obtidos em reatores de leito fixo. As Figuras 15 e 16 representam as distribuições de número de carbonos dos produtos obtidos com o catalisador de Co-ZrO₂-SiO₂, variando-se a pressão parcial de H₂ e CO, respectivamente. Pode-se observar que aumentando-se a pressão de CO e diminuindo-se a pressão de H₂, a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica se eleva e os desvios a partir da distribuição de ASF diminuem.

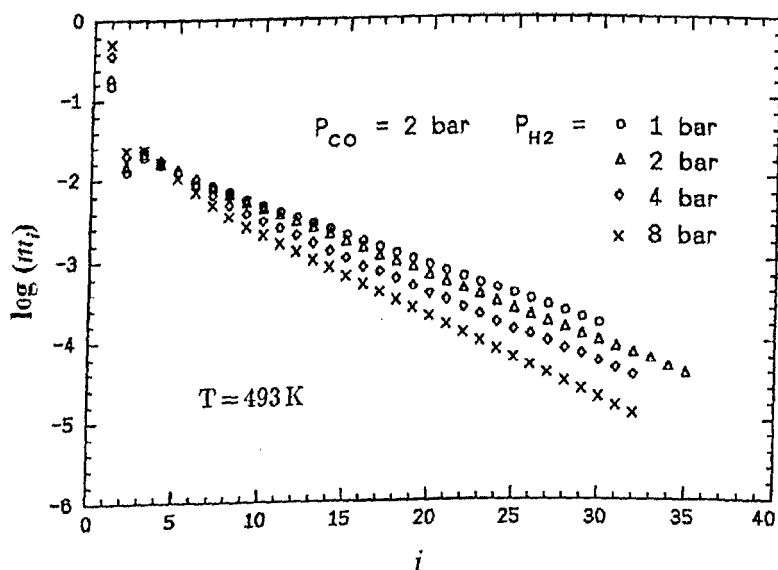


Figura 15 – Distribuição dos produtos da SFT para o catalisador Co-ZrO₂-SiO₂, em função da pressão parcial de hidrogênio [41]

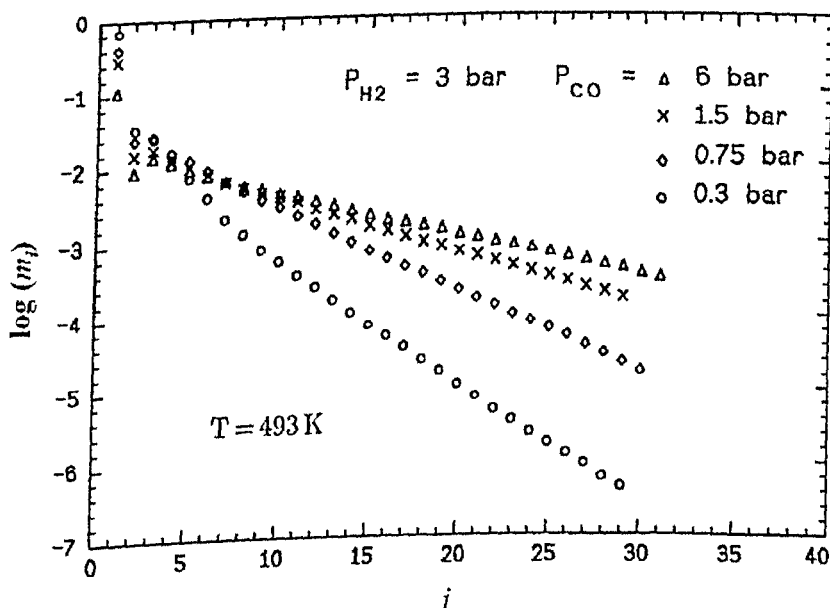


Figura 16 – Distribuição dos produtos da SFT para o catalisador Co-ZrO₂-SiO₂, em função da pressão parcial de CO [41]

Peluso et al. [19] avaliaram a SFT em um reator tipo Berty, utilizando um catalisador 'eggshell' de Co/Zr suportado em Sílica. Estes catalisadores são preparados com a fase ativa depositada apenas na superfície externa da partícula de catalisador, visando eliminar a resistência para transferência interna de massa. Os resultados de seletividade de seus experimentos mostraram as seguintes influências dos parâmetros operacionais:

- (a) Temperaturas elevadas proporcionam maiores conversões de CO com uma maior probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, rendendo uma fração elevada de hidrocarbonetos indesejáveis de maior peso molecular (C_{20}^+). Ver Figura 17. Everson e Moulder [20] também reportaram esta influência da temperatura. Uma explicação fundamentada para este efeito foi fornecida por Puskas e Hurlbut [40]: em maiores temperaturas, elevadas conversões de CO são atingidas. Desta forma, de acordo com a estequiometria da reação de formação de hidrocarbonetos via SFT, a razão H_2/CO diminui até um nível que favorece a formação de produtos de elevado peso molecular, mesmo em temperaturas mais altas.
- (b) Uma maior pressão total de operação, com um valor fixo da razão H_2/CO (Figura 18) ou, uma maior pressão parcial de CO em uma pressão total fixa (Figura 7), aumenta a conversão de CO e promove o crescimento da cadeia carbônica para hidrocarbonetos de maior peso molecular.
- (c) Maiores velocidades espaciais geram uma menor conversão de CO, uma menor probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, e, conseqüentemente, rendimentos acentuados de frações hidrocarbônicas mais leves.

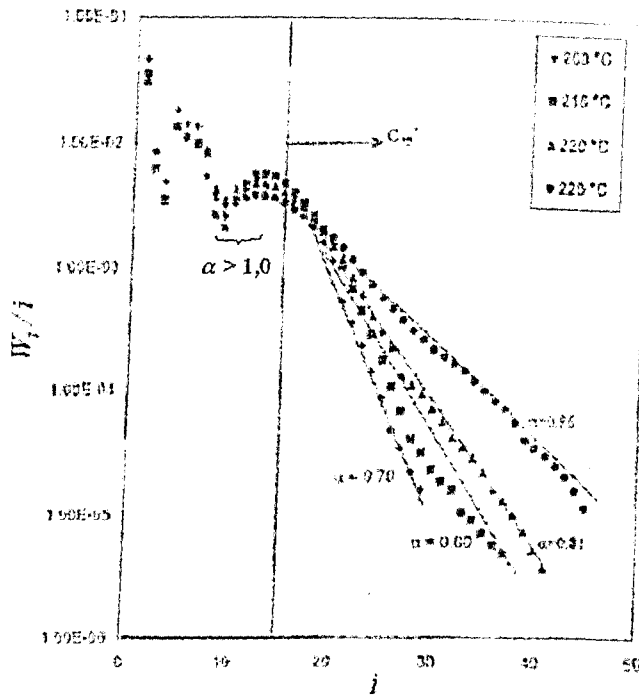


Figura 17 – Distribuição de ASF para o catalisador “eggshell” em diferentes temperaturas[19]. $P = 15,2\text{bar}$, $GHSV = 348/h$, $H_2/CO = 2$

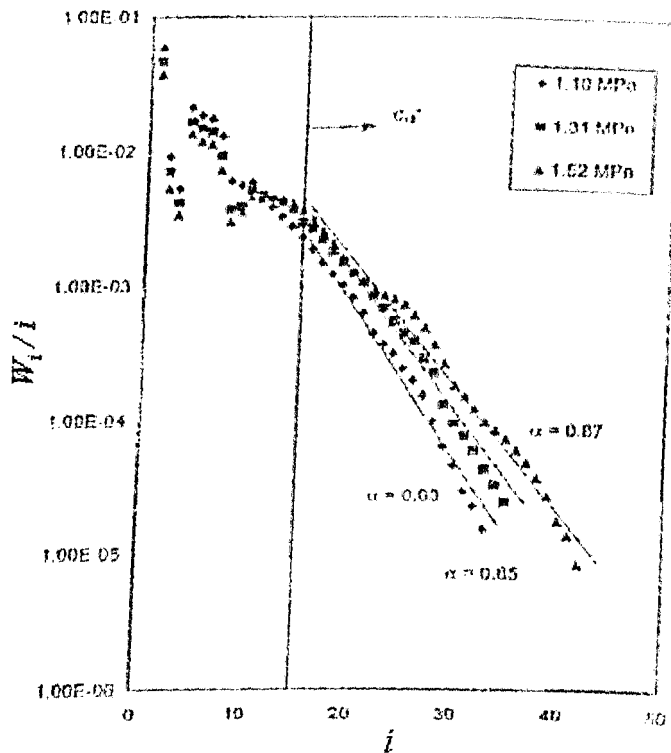


Figura 18 – Distribuição de ASF para o catalisador “eggshell” em função da pressão total de reação [19]. $T = 221^\circ\text{C}$, $GHSV = 348/h$, $H_2/CO = 2$

É interessante observar, pela Figura 17, que um valor de α maior que a unidade foi obtido para a fração de produtos na faixa da gasolina. Os valores de α determinados por estes

autores foram para a fração de produtos com mais de 15 carbonos na cadeia. O catalisador “eggshell” rendeu uma estreita distribuição de produtos, com valores de α em torno de 0,8. Neste sentido, segundo os autores Kuipers et al. [25], para catalisadores de cobalto suportado, prováveis limitações difusionais de produtos durante a SFT favorecem re-inserções adicionais e consecutivas de α -olefinas, formadas pela reação de β -desidrogenação. Assim, a fase metálica ativa do catalisador, com alta atividade para hidrogenação, contribui significativamente para o crescimento da cadeia carbônica, gerando, então, parafinas de elevado peso molecular. Por outro lado, a atividade de hidrogenólise do cobalto (quebra das ligações C – C na presença de hidrogênio) favorece a produção da fração de hidrocarbonetos $C_{10} - C_{20}$. Desta forma, Peluso et al. [19] concluíram que o catalisador “eggshell” exibiu um melhor balanço entre hidrogenação e hidrogenólise, produzindo uma distribuição de produtos mais estreita que a distribuição gerada em catalisadores suportados [25].

Hosseini et al. [29] estudaram a SFT em um reator de leito de lama, utilizando catalisadores de cobalto suportado em alumina, com quantidades variadas de rutênio como promotor. Seus experimentos ocorreram a 225°C , 25 bar, razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ e em um GHSV de 1330h^{-1} . Segundo estes autores, o estado estacionário foi atingido em torno de 110 horas de reação. A distribuição de hidrocarbonetos, $\log(W_i/i)$ versus o número de carbonos (i), obtida por estes autores, está representada na Figura 19.

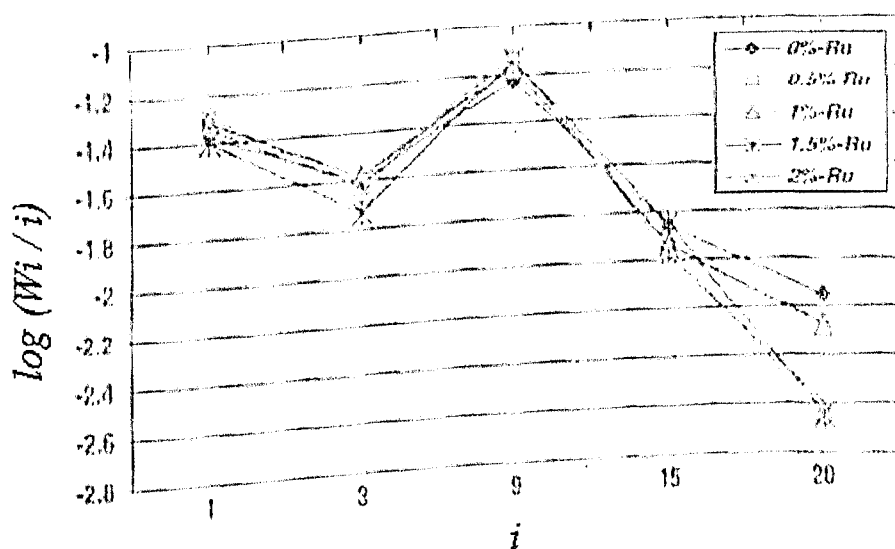


Figura 19 – Distribuição de produtos da SFT para os catalisadores de $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [29]

Esta distribuição não seguiu o padrão de ASF, apresentando um excesso de metano, uma deficiência de C_2 a C_4 e uma alta seletividade para C_5^+ , com um valor de α maior que um

na faixa da gasolina ($C_5 - C_{11}$: ~ 9 na Figura 19). Estes autores atribuíram estes desvios à perdas por vaporização antes da análise no cromatógrafo gasoso ou à reações secundárias que levariam a um aumento no parâmetro de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α . Em relação a estas perdas, o principal motivo seria a combinação dos produtos de vários condensadores com produtos da lama reacional para gerar a amostra a ser analisada. Em relação às reações secundárias, estes autores juntamente com Pichler e Schulz [42] sugeriram que as taxas de reabsorção de olefinas nos sítios de cobalto foram maiores para olefinas de maior massa molecular. Geralmente acredita-se que a probabilidade de reabsorção de olefinas aumenta com o tempo de residência nos poros do catalisador. Schulz et al. [43] concluíram que a elevada solubilidade de hidrocarbonetos de alto peso molecular na fase líquida durante a SFT, aumenta o tempo de contato destes produtos com os poros do catalisador, o que, no caso de olefinas, permite a ocorrência maior de reações secundárias, resultando em uma maior quantidade de parafinas e em um maior valor de α . Portanto, Schulz et al. [43], ao contrário de Iglesia et al. [27], atribuíram esta maior reabsorção de olefinas, às solubilidades destas na lama reacional, ao invés de justificar por limitações difusionais de olefinas, conforme proposto pelos últimos autores.

Na Figura 20, as seletividades obtidas por Hosseini et al. [29] são mostradas. De acordo com estes resultados, a seletividade para a faixa de $C_5 - C_{11}$ (~ 9 na Figura 20), para todos os catalisadores, foi muito maior que para as outras faixas de hidrocarbonetos. Estes autores sugeriram que esta maior seletividade poderia ser explicada devido à presença de uma fração irreductível de cobalto no catalisador (óxido de cobalto).

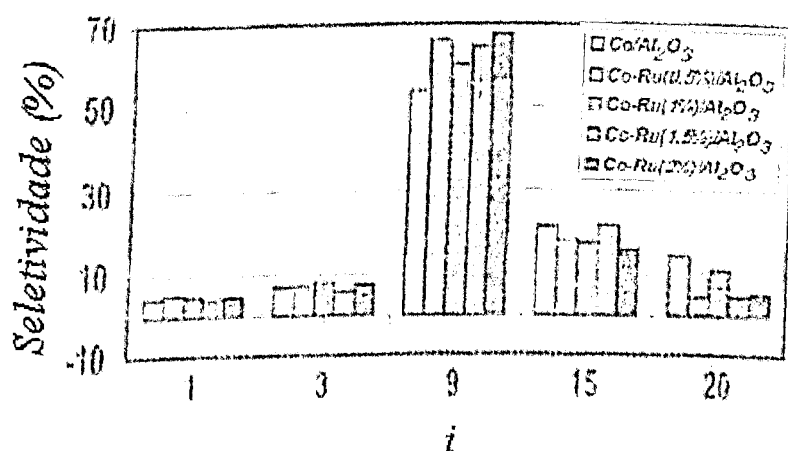


Figura 20 – Seletividades da SFT para os catalisadores 20% Co/ γ -Al₂O₃ [29]

Fan et al. [44] avaliaram o efeito da adição de olefinas médias em ambas as fases da reação de SFT em um reator de leito de lama e em um reator *trickle bed*, utilizando

catalisadores a base de cobalto. Estes autores concluíram que a distribuição de produtos da SFT seguia a distribuição padrão de ASF para as fases gasosa e líquida do reator *trickle bed*. Porém, para a reação em fase líquida no reator de leito de lama, observou-se uma distribuição anti-ASF, com uma maior formação de hidrocarbonetos mais pesados. Eles consideraram duas distribuições de ASF distintas para representar as seletividades reais observadas na fase líquida do reator. Um α seria de metano até o número de carbonos da olefina adicionada e, o outro, a partir do número de carbonos desta olefina. A combinação destes dois α 's levaria à distribuição anti-ASF observada.

Puskas e Hurlbut [40] apresentaram argumentos e informações para mostrar que a multiplicidade de fatores de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α 's, é a única justificativa razoável para os desvios positivos das distribuições de produtos da SFT, na faixa de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos na cadeia (C_5^+), em relação à distribuição padrão de ASF. Baseados em uma revisão da literatura e em seus dados experimentais, estes autores concluíram que as equações de ASF estão fundamentalmente corretas e que, os desvios ocorridos podem ser, quantitativamente, justificados por considerações cinéticas e pela ocorrência de várias reações secundárias.

Cineticamente, a equação de ASF é válida somente se o ambiente cinético microscópico possa ser mantido idêntico e constante em cada sítio catalítico da SFT. Estes autores propuseram que estas condições não podem ser atingidas e que por esta razão, a multiplicidade dos fatores α é produzida. Se o intervalo destes fatores é estreito, um simples α pode descrever suficientemente a distribuição de produtos da SFT. Porém, para um amplo intervalo de α 's, os gráficos de $\log(w_i/i)$ versus i não constituem uma reta, apresentando desvios da distribuição padrão de ASF.

Desvios adicionais da distribuição de ASF são causados por reações secundárias de produtos olefínicos. Destas reações, destaca-se a incorporação de olefinas C_2-C_4 nas cadeias carbônicas adsorvidas. A hidrogenólise secundária pode causar uma formação excessiva de metano. Outras reações secundárias provavelmente ocorrem, porém elas não causam impacto suficiente nas distribuições de produtos da SFT nas condições de reação utilizadas.

Vários artigos reportam desvios da distribuição padrão de ASF fora do intervalo de C_1 a C_5 ([19], [25], [29], [36], [37], [40], [41], [45], [46], [47]). Considerando as dificuldades extremas em se obter uma experimentação controlada e análises quantitativas precisas de todos produtos, dos gases até as graxas, não seria impossível que alguns destes desvios reportados foram causados por falhas em análises ou experimentação ou ainda, por uma

amostragem não representativa dos produtos da SFT. Assim, Dictor e Bell [48] têm mostrado que a amostragem da fase gasosa, proveniente dos produtos da fase líquida dos reatores (lama reacional), pode não ser representativa para a SFT, devido ao *holdup* transiente dos produtos de elevado peso molecular na fase óleo da lama reacional. De acordo com Puskas e Hurlbut[40], a injeção de amostras em cromatógrafos gasosos pode ser uma fonte potencial de erros. Por exemplo, produtos pesados podem não evaporar completamente na temperatura do injetor ou ainda, condensações nas tubulações de amostragem, com menor diâmetro, podem causar amostragens não representativas.

2.5 – MEDIDAS CINÉTICAS DA SFT

2.5.1 – Introdução

Reatores contínuos são utilizados em laboratório para medidas de cinética de reação e de distribuição de produtos para a SFT. Leitos empacotados a altas pressões foram aplicados, por exemplo, por Lox et al. [49], Bub e Baerns [50] e Bukur et al. [26]. Wojciechowski [36] mostrou que reatores integrais são inadequados para estudos fundamentais da SFT. Reatores contínuos de reciclo interno são preferidos para medidas de cinética gás-sólido. Síntese de Fischer – Tropsch em reatores de leito de lama é realizada ou com uma graxa proveniente da própria reação como solvente ou com um solvente externo de elevado ponto de ebulição. Estes reatores são considerados sistemas perfeitamente misturados, ou por meio de agitação mecânica, ou por meio de flotação. Estabilização nestes sistemas reacionais pode ser bastante demorada devido ao grande volume gasoso e à alta solubilidade de produtos da SFT, de maior cadeia carbônica, na graxa solvente.

Reatores de leito de lama são similares a reatores de leito fluidizado, nos quais gases são passados através de um reator contendo partículas sólidas de catalisador suspensas em um fluido. Em lamas o catalisador está suspenso em um líquido; em leitos fluidizados o fluido é o próprio gás reagente. Como citado anteriormente, as vantagens de reatores de leito de lama em relação à leitos fixos e leitos fluidizados são [51]: temperatura mais uniforme, melhor controle de temperatura para reações altamente exotérmicas e baixa resistência à transferência de massa, principalmente externa. Para eliminar a retardação da taxa global devido à transferência interna de massa, as partículas de catalisador devem ser muito pequenas. Isto porque as difusividades nos poros das partículas de catalisador preenchidos pelo líquido são relativamente menores, da ordem de 10^{-5} cm²/s, em comparação com 10^{-2} cm²/s para gases.

Pesquisa cinética relativa a SFT requer uma análise precisa de produtos produzidos. Esta etapa analítica precisa medir a distribuição completa de produtos, no mínimo parafinas e olefinas ($C_1 - C_{30}$), bem como os reagentes CO e H_2 e ainda CO_2 e H_2O . Análise de isômeros (produtos ramificados) e produtos oxigenados (como álcoois) é necessária se a concentração destes componentes é significativa. A maioria dos sistemas de cromatografia gasosa possui uma disposição complexa de múltiplas colunas e detectores. Entretanto, análises on-line de cromatografia em colunas simples são realizadas. Em muitos estudos, os reagentes e produtos não-condensáveis (CO_2 e hidrocarbonetos $C_1 - C_4$) são analisados on-line, e os produtos condensáveis (H_2O e hidrocarbonetos C_5^+) são coletados, pesados, separados em duas fases e analisados off-line. Algumas desvantagens desta aproximação são as seguintes: (1) Dificuldade de Quantificação: os componentes aparecem em mais fases e amostras; (2) Os Reatores devem operar a altas conversões ou com elevadas cargas de catalisadores para o acúmulo de condensados; (3) Longos tempos de análise. Ao contrário, análise on-line de todos produtos é rápida e precisa, de forma que é o método recomendável.

Balanços de massa das espécies atômicas C, O e H são necessários para verificar a consistência e confiabilidade da análise. Para medidas cinéticas precisas, a atividade catalítica deve ser estável. Experimentos padrões periódicos são necessários para verificar possíveis efeitos de desativação na atividade e seletividade do catalisador.

Modelos cinéticos e de seletividade têm que ser desenvolvidos em base de um extenso conjunto de dados experimentais, em condições de processo variadas independentemente e suficientemente, sem desativação significativa do catalisador e sem limitações difusionais de calor ou massa.

Limitação difusional de um dos reagentes resulta em uma incompleta utilização das partículas do catalisador e leva a alterações na reatividade e seletividade. Zimmerman e Bukur[52] assumiram cinética de 1ª ordem em relação ao H_2 e provaram que limitações difusionais de H_2 ocorrem em partículas com diâmetro característico maior que 0,2 mm ($T > 235^\circ C$) em um catalisador a base de ferro. Post et al. [53] também usaram comportamento de 1ª ordem e observaram limitações difusionais de H_2 a altas temperaturas ($T > 220^\circ C$; $d_p > 0,4 mm$) em catalisadores a base de ferro e de cobalto em um micro-reator de leito fixo. Uma característica comum destes estudos é assumir que H_2 é o reagente limitante e as taxas de reação globais da SFT são descritas como de 1ª ordem em H_2 . Iglesia et al. [28] mostraram que sobre condições típicas da SFT, a difusão de CO pode também limitar o processo.

Desta forma, medidas cinéticas intrínsecas da SFT devem ser realizadas com partículas pequenas de catalisador ($d_p < 0,2$ mm) para eliminar limitações difusionais de um ou outro reagente.

Um novo desenvolvimento seria a combinação de experimentos cinéticos com técnicas de caracterização *in situ* para as espécies presentes na superfície catalítica. Várias destas técnicas são citadas na literatura. Tais técnicas podem ser usadas no entendimento da influência de espécies ativas específicas, na taxa de reação.

O maior problema na descrição cinética do processo de SFT é a complexidade do mecanismo reacional e o grande número de espécies envolvidas. Como discutido anteriormente, os mecanismos propostos para a SFT usam uma variedade de espécies superficiais e diferentes etapas de reações elementares, resultando em expressões cinéticas empíricas, normalmente por leis de potência ([50], [54]). Entretanto, equações para a taxa de reação do tipo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) e do tipo Eley–Ridel também têm sido aplicadas, baseadas em mecanismos reacionais para as reações de formação de hidrocarbonetos ([36], [55]). Na maioria dos casos, a etapa elementar determinante da taxa (etapa lenta) foi assumida ser a formação do monômero. Estas expressões da taxa para o consumo de gás de síntese diferem, principalmente, na natureza do monômero e na adsorção de CO, H₂ e produtos (H₂O e CO₂) na superfície do catalisador.

Kellner e Bell [56] e Takoudis [57] modelaram as taxas de produção de hidrocarbonetos sem assumir etapas controladoras da taxa reacional. Entretanto, várias simplificações foram introduzidas para a solução do conjunto de equações resultante. Lox e Froment [55] e Hovi et al. [58] examinaram se a etapa limitante da taxa reacional era a incorporação do monômero ou a reação de terminação em hidrocarbonetos. Idealmente, o desenvolvimento de expressões para a taxa cinética reacional seria baseado em cada possível processo determinante da taxa, em um esquema de mecanismo bem definido para as reações de formação de hidrocarbonetos. Estudos cinéticos do consumo de gás de síntese em catalisadores de cobalto serão discutidos em maior detalhe, no item 2.7.3 – Modelos de Taxa de Consumo de Gás de Síntese e Mecanismos Reacionais.

2.5.2 – Reatores de Leito de Lama

Reatores trifásicos, como reatores em leito de lama, são utilizados quando existem reagentes voláteis e não voláteis ou quando um solvente líquido é necessário com todos reagentes gasosos. Processos de hidrogenação de monóxido de carbono à combustíveis

Líquidos (SFT) ocorrem normalmente na presença de um solvente líquido (neste trabalho, utilizou-se octacosano, $C_{28}H_{58}$) em reatores de leito de lama, com o catalisador finamente dividido e disperso no solvente. Os gases reagentes (CO e H_2) 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 H_2 , 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.

O projeto de reatores trifásicos consiste de duas etapas usuais associadas a sistemas heterogêneos: formulação de uma expressão para a taxa global de reação, aplicável em todo reator, seguida pelo uso desta expressão na predição do desempenho global do reator. Nesta dissertação será discutida apenas a primeira etapa, analisando-se os efeitos de transferência de massa na formulação da taxa global de reação em reatores de leito de lama e as variáveis operacionais que influenciam estas taxas de transporte material. Com a expressão da taxa de todo processo reacional definida, torna-se possível uma estimativa dos parâmetros presentes nesta expressão através de dados experimentais obtidos da corrente gasosa que deixa o reator.

A característica que distingue um reator de leito de lama é que partículas pequenas de catalisador ($<100 \mu m$) são suspensas em um líquido. Em um sistema trifásico, as bolhas de gás sobem através da lama agitada, como indicado na Figura 21. Ao contrário do leito fluidizado, existe pouco movimento relativo entre as partículas e o fluido, mesmo com a agitação mecânica do líquido. As partículas tendem a se mover com o fluido. O tamanho pequeno das partículas, as baixas difusividades em líquidos e a pequena velocidade relativa podem reduzir o coeficiente de transferência de massa externo. Então, o transporte externo de massa pode retardar significativamente a taxa global do processo reacional.

Em contrapartida, a condutividade térmica, relativamente elevada de líquidos, aumenta o coeficiente de transferência de calor. Isto, juntamente com a pequena energia de reação por unidade de volume de lama faz com que a diferença de temperatura entre a partícula e o líquido seja praticamente desprezível. Então, transferência externa de temperatura pode, normalmente, ser negligenciada em reatores de leito de lama.

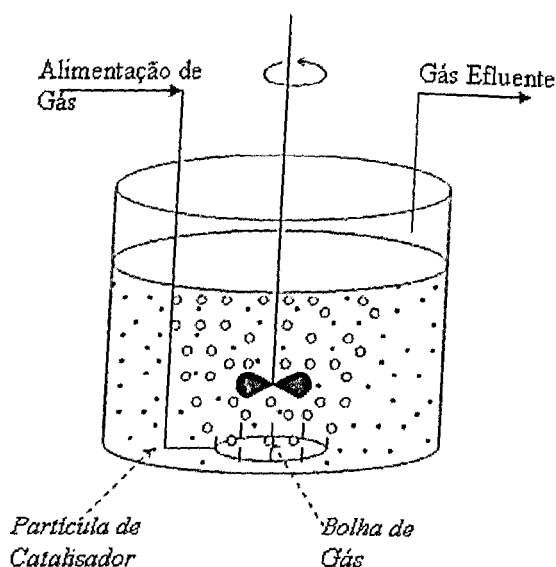


Figura 21 – Reator de leito de lama trifásico

Uma situação similar existe para transferência de calor e massa entre a bolha de gás e o líquido. A velocidade da bolha em relação ao líquido pode ser até elevada, mas a área para transferência de massa na interface bolha-líquido é normalmente bem menor que a área superficial das partículas de catalisador. Então, transporte externo de massa entre a bolha de gás e o líquido pode também, retardar significativamente a taxa global.

É razoável assumir que o líquido e as partículas de catalisador em um reator de leito de lama estão bem misturados (como um tanque agitado). Entretanto, as bolhas de gás tendem a subir pela lama, pela ação de força gravitacional, sem mistura completa ao longo do reator, mesmo com agitação mecânica. Desta forma, a concentração de reagente gasoso na bolha variará com a posição no reator, a não ser que a alimentação gasosa seja um gás puro. Como resultado, a taxa global do processo reacional pode mudar com a posição vertical no reator.

Entretanto, neste trabalho a pressão de operação utilizada no reator foi relativamente elevada. Este fato, juntamente com a pequena altura vertical do reator (30 cm) e com uma elevada agitação mecânica (1500 rpm), permitiram assumir também, uma mistura perfeita entre as bolhas de gás e a lama (solvente mais partículas de catalisador). Assim, independente da posição no reator, pôde-se relacionar a expressão para a taxa intrínseca de reação com os dados experimentais obtidos na fase gasosa, de acordo com os seguintes processos em série:

1. Transferência de massa do seio da bolha de gás para a interface bolha-líquido
2. Transferência de massa da interface bolha-líquido para o seio da fase líquida
3. Mistura e difusão no seio do líquido
4. Transferência de massa para a superfície externa das partículas de catalisador

5. Transferência interna de massa nos poros das partículas de catalisador
6. Reação Intrínseca: reação na superfície externa e, principalmente, na superfície interna do catalisador.

As variações nas concentrações de reagentes e produtos, entre as fases presentes no reator estão esquematizadas na Figura 22.

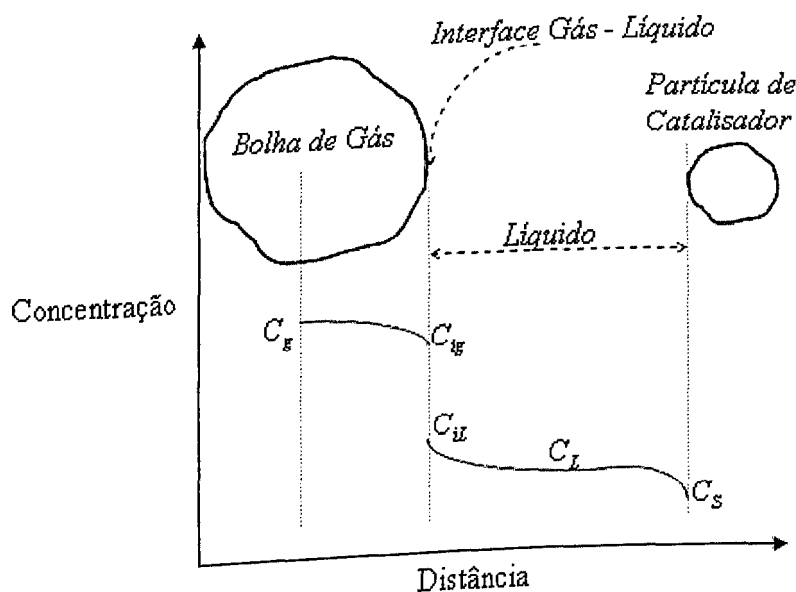


Figura 22 – Perfis de concentração em um reator de leito de lama

Segundo Smith [51], a ascensão das bolhas de gás através do líquido junto com a agitação mecânica são, normalmente, suficientes para atingir condições uniformes no seio do líquido. Desta forma, a resistência da etapa 3 pode ser negligenciada. Além disso, as pequenas dimensões das partículas de catalisador ($d_p < 100 \mu m$) praticamente eliminam a resistência interna para transferência de massa nos poros do catalisador. Assim, pode-se desprezar a resistência referente à etapa 5 do processo reacional.

As taxas de consumo de gás de síntese para os processos de transferência de massa referentes às etapas 1,2 e 4 podem ser expressas como:

$$-r_{H_2+CO}^1 = k_{H_2,1} \cdot (C_{H_2,g} - C_{H_2,ig}) + k_{CO,1} \cdot (C_{CO,g} - C_{CO,ig}) \left[\frac{mol}{g_{cat} \cdot s} \right] \quad (2-9)$$

$$-r_{H_2+CO}^2 = k_{H_2,2} \cdot (C_{H_2,il} - C_{H_2,L}) + k_{CO,2} \cdot (C_{CO,il} - C_{CO,L}) \left[\frac{mol}{g_{cat} \cdot s} \right] \quad (2-10)$$

$$-r_{H_2+CO}^A = k_{H_2,A} \cdot (C_{H_2,L} - C_{H_2,S}) + k_{CO,A} \cdot (C_{CO,L} - C_{CO,S}) \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad (2-11)$$

Neste trabalho, os parâmetros referentes à expressão da taxa intrínseca de reação foram estimados. Além disso, uma análise da distribuição de hidrocarbonetos foi realizada utilizando a técnica experimental de cromatografia gasosa obtendo-se as concentrações de reagentes e produtos no seio da fase gasosa. Através de equações que representam apropriadamente o equilíbrio líquido-vapor e os processos de transferência de massa pôde-se estimar as quantidades totais dos produtos formados em ambas as fases reacionais (lama e fase gasosa). Equações de taxa intrínseca reacional como, por exemplo, a equação 2-12, derivadas de modelos de mecanismos reacionais de LHHW (Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson) com a suposição da reação superficial bimolecular como etapa controladora (Sarup e Wojciechowski [37]), foram consideradas para a representação da etapa 6 do processo reacional (Reação intrínseca).

$$-r_{H_2+CO} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot P_{CO}^n P_{H_2}^m}{\left(1 + k_{ad} e^{\frac{-E_{ad}}{RT}} P_{CO}^n \right)^2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad (2-12)$$

em que $k_0, E, k_{ad}, E_{ad}, n, m$ são os parâmetros a serem determinados a partir dos dados experimentais e, P_{CO} e P_{H_2} as pressões parciais de CO e H_2 relacionadas às concentrações dos reagentes na fase líquida (lama).

Trabalhando em condições onde pode-se considerar a etapa 6 (equação 2-12) como etapa determinante (mais lenta) do processo reacional e assumindo uma mistura reacional perfeita, torna-se possível estimar os parâmetros da equação 2-12, por meio dos dados experimentais, através da seguinte equação de um reator de mistura ou CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*):

$$-r_{H_2+CO} = \frac{(F_{H_2} + F_{CO})_{in} - (F_{H_2} + F_{CO})_{out}}{W_T} \quad (2-13)$$

em que F_i representa a vazão molar do componente i (moles/tempo) e W_T representa a massa total de catalisador utilizada na reação.

Para gases pouco solúveis, como é o caso dos componentes supercríticos (com temperatura crítica abaixo da temperatura do sistema reacional) na mistura gasosa do reator, a resistência para transferência de massa no lado líquido da interface (etapa 2) é bem maior que a resistência referente à etapa 1. Mesmo quando a mistura gasosa é composta por vários

componentes, mais e menos solúveis no solvente reacional, $k_{i,1}$ ainda é predominantemente maior que $k_{i,2}$. Nestas condições, considera-se que $C_{i,ig} = C_{i,g}$, em que i representa os componentes da mistura reacional.

Assim, apenas os três processos referentes as etapa 2, 4 e 6, representados pelas equações 2-10, 2-11 e 2-12, respectivamente, são relevantes na determinação da taxa global de consumo de CO e H₂. Se, por exemplo, o catalisador é muito ativo, $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$ será bem maior que as constantes de transferência de massa, $k_{i,2}$ e $k_{i,4}$. Então, a taxa global de consumo de CO e H₂ será determinada pelas equações 2-10 e 2-11. Entretanto, para alguns sistemas reacionais e para concentrações comuns de partículas de catalisador e de bolhas de gás, os três coeficientes (k , $k_{i,2}$ e $k_{i,4}$) podem ser significantes, impossibilitando-se a suposição de uma etapa controladora do processo reacional.

Vários estudos experimentais e correlações para $k_{i,2}$ em reatores de leito de lama estão disponíveis. O valor desta constante depende, principalmente da geometria do sistema reacional (dimensões do agitador: pás e diâmetro) e da velocidade do agitador. Por exemplo, em uma correlação Calderbank e Young [59] assumiram estas dependências em termos da taxa de dissipação de energia usando a seguinte equação dimensional:

$$k_{i,2} = 0,592 \cdot a_g \cdot D_{i,S}^{1/2} (\sigma \cdot \nu)^{1/4} \quad (2-14)$$

A taxa de dissipação de energia, σ , por unidade de massa de líquido [erg/(s)(g)] é dada por:

$$\sigma = \frac{N_p \cdot \rho_L \cdot N^3 D_{Ag}^5}{M} \phi \quad (2-15)$$

em que,

$k_{i,2}$ = Coeficiente de transferência de massa da etapa 2, [s^{-1}];

a_g = Área interfacial bolha de gás – líquido por unidade de volume de líquido sem bolhas;

$D_{i,S}$ = Difusividade molecular do componente i no solvente S , [cm^2/s];

ν = Viscosidade cinemática, [cm^2/s];

ρ_L = Densidade do líquido solvente, [g/cm^3];

N_p = Número de Potência, definido pela expressão, $N_p = \frac{P}{\rho_L N^3 D_{Ag}^5}$, em que P é a

potência[erg/s]. Este número depende do projeto (quantidade e dimensões) das pás, da geometria do vaso e do agitador, mas assume-se normalmente que $N_p \approx 10$;

N = Velocidade do Agitador, [rps];

D_{Ag} = Diâmetro do agitador, [cm];

M = Massa de líquido na lama, [g];

ϕ = Fator de correção ($0 < \phi < 1$) que leva em consideração o decréscimo na taxa de dissipação de energia devido às bolhas de gás. Para $Q/(N \cdot D_{Ag}^3) < 0.035$, Calderbank e Young [59] fornece:

$$\phi = 1 - \frac{12.6 \cdot Q}{N \cdot D_{Ag}^3} \quad (2-16)$$

em que Q representa a vazão de gás, [cm^3/s].

Este método de correlação leva em conta as variações na velocidade e geometria do agitador, mas requer uma medida da taxa de dissipação de energia por meio da determinação do torque do agitador.

Para correlacionar $k_{i,4}$ com a velocidade de agitação e com as dimensões das partículas de catalisador, pode-se considerar a teoria de Kolmogoroffs de turbulência isotrópica (Levins e Glastonbury [60]). A velocidade relativa entre as partículas e o líquido determina a extensão para a qual a convecção aumenta o número de Sherwood acima do valor para condições estagnadas, ou seja, dois. Como mencionado anteriormente, esta velocidade relativa é baixa em lamas, porque as partículas são tão pequenas que tendem a se mover com o fluido. Em lamas agitadas a velocidade relativa é devido, principalmente, à ação de rotação induzida pelo agitador. A teoria de Kolmogoroffs correlaciona o número de Reynolds (Re) com a taxa de dissipação de energia (equação 2-15), de acordo com a seguinte relação:

$$Re = \left(\frac{\sigma \cdot d_p^4}{\nu^3} \right)^{1/2} \quad \text{para} \quad \xi = \left(\frac{\nu^3}{\sigma} \right)^{1/4} > d_p \quad (2-17)$$

ou,

$$Re = \left(\frac{\sigma \cdot d_p^4}{\nu^3} \right)^{1/3} \quad \text{para} \quad \xi = \left(\frac{\nu^3}{\sigma} \right)^{1/4} < d_p \quad (2-18)$$

em que d_p é o diâmetro característico das partículas de catalisador.

Os dados experimentais para $k_{i,4}$ são bem correlacionados fazendo-se o gráfico do número de Sherwood modificado, $Sh' = a_c \cdot Sh / (\mu / \rho_L D_{i,s})^{1/3}$ em que $Sh = k_{i,4} \cdot d_p / D_{i,s}$ e a_c é a área externa das partículas de catalisador por unidade de volume de líquido livre de bolhas de gás, versus o número de Reynolds definido nas equações 2-17 e 2-18. Esta relação está representada na Figura 23.

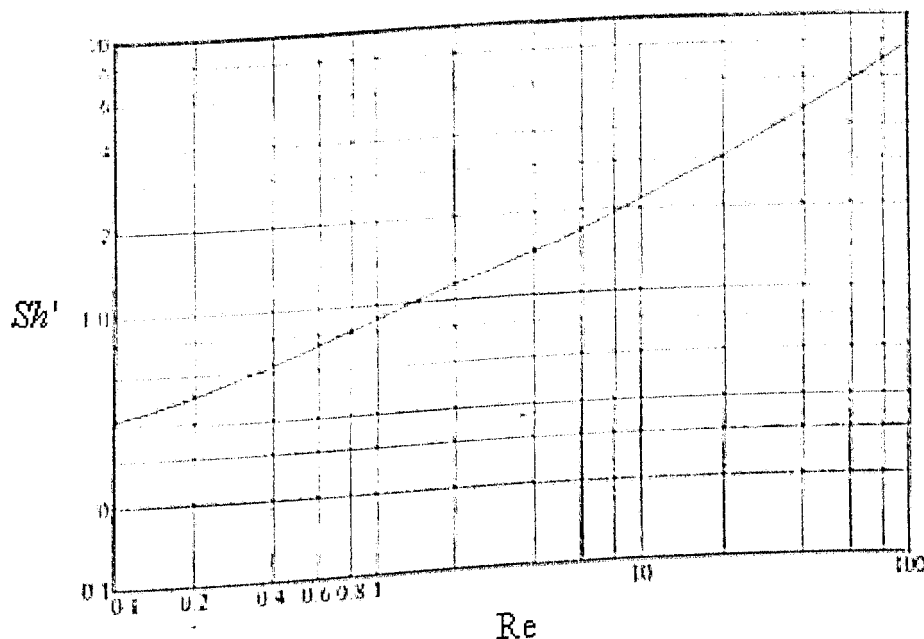


Figura 23 – Correlação para coeficientes de transferência de massa da etapa 4 em lamelas [60]

Em reatores trifásicos de leito de lama, tanto a transferência de massa da bolha de gás para o líquido quanto a transferência de massa do líquido para a partícula de catalisador podem influenciar a taxa global do processo. No entanto, para as condições operacionais utilizadas para obtenção dos dados experimentais (Capítulo 3), pôde-se assumir que os valores para ambos coeficientes de transferência de massa foram predominantemente superiores ao valor da constante cinética da reação intrínseca (etapa 6). Desta forma, as resistências para transferência de massa no reator foram desconsideradas e a reação intrínseca assumida como etapa controladora do processo.

Para correlacionar as concentrações na interface líquida da bolha, $C_{i,l}$, com as concentrações na fase gasosa, $C_{i,g}$, considera-se o equilíbrio líquido vapor (ELV) entre a lama reacional e a fase gasosa medida experimentalmente. A relação de equilíbrio ϕ - γ utilizada está representada na equação 2-19:

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L \quad (2-19)$$

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^G \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^L$$

em que \hat{f}_i^G é a fugacidade do componente i na mistura gasosa que deixa o reator e \hat{f}_i^L é a fugacidade do componente i na mistura líquida dentro do reator. Os coeficientes de fugacidade da mistura gasosa ($\hat{\phi}_i^G$) foram calculados pela fugacidade parcial molar dos componentes na mistura gasosa.

equação de estado de Soave – Redlich – Kwong (SRK) e os coeficientes de atividade dos componentes na lama dentro do reator (γ_i) foram calculados pela equação NRTL. Para os componentes supercríticos, utilizou-se a Lei de Henry para os cálculos na fase líquida:

$$\begin{aligned} y_i \cdot \hat{\phi}_i^G \cdot P &= x_i \cdot \gamma_i^\infty \cdot f_i^L \\ y_i \cdot \hat{\phi}_i^G \cdot P &= x_i \cdot H_{i,j} \end{aligned} \quad (2-20)$$

em que a constante de Henry é dada por:

$$H_{i,j} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i^L}{x_i} = \gamma_i^\infty \cdot f_i^L = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T\right) \quad (2-21)$$

Os coeficientes A , B , C e D são característicos de cada componente supercrítico em relação ao solvente inicial, octacosano ($C_{28}H_{58}$), e foram obtidos a partir da biblioteca interna do software de simulação comercial HYSYS – Hyprotech [61].

As concentrações são relacionadas com as frações molares da seguinte forma:

$$C_{i,g} = \frac{y_i \cdot N_T^G}{W_T} \quad (2-22)$$

e, desconsiderando as resistências para transferência de massa relativas às etapas 2 e 4,

$$C_{i,il} = C_{i,L} = C_{i,s} = \frac{x_i \cdot N_T^L}{W_T} \quad (2-23)$$

em que $C_{i,g}$ e $C_{i,L}$ são as concentrações molares (*moles / massa de catalisador*) do componente i , na mistura gasosa que deixa o reator e na mistura líquida dentro do reator, respectivamente, N_T^G é o número total de moles na fase gasosa, N_T^L é o número total de moles na fase líquida e W_T é massa total de catalisador em suspensão.

Normalmente, verificam-se na literatura cálculos bastante simplificados para o equilíbrio líquido – vapor (ELV). Por exemplo, Rajee e Davis [62] e Zhan e Davis [63] utilizaram modelos matemáticos bastante simplificados para a representação do ELV entre a lama reacional e a fase gasosa que deixa o reator. Esses autores assumiram que a mistura líquida (lama reacional) seria uma solução ideal e que todos os produtos formados eram parafinas lineares. Além disso, consideraram também que todos os gases inorgânicos (CO , H_2 , CO_2 e vapor d'água) eram insolúveis na lama reacional, modelando idealmente o equilíbrio entre as fases presentes no reator de leito de lama.

Alguns autores realizaram cálculos mais robustos para a representação do ELV. Lage et al. [64] realizaram uma modelagem dinâmica da SFT em reator de leito de lama. Estes autores utilizaram uma abordagem ϕ - ϕ para os cálculos de ELV, variando as equações de

estado usadas para a determinação dos coeficientes de fugacidade dos componentes em ambas as misturas. Estes autores simplificaram seus cálculos adotando pseudocomponentes que representassem apropriadamente determinados grupos de hidrocarbonetos. Eles concluíram que as variações realizadas nos modelos termodinâmicos de ELV pouco influenciaram a distribuição de produtos da SFT.

Marano e Holder [65] desenvolveram uma formulação geral para o problema de ELV, a qual é aplicável para sistemas de SFT. Propriedades utilizadas nesta formulação para calcular os valores da constante de equilíbrio, K , foram baseadas em correlações desenvolvidas para *n*-parafinas e *n*-olefinas puras com a utilização de pseudocomponentes para caracterizar a mistura de hidrocarbonetos na lama reacional, permitindo assim, um melhor desempenho entre esforço computacional e precisão dos cálculos. Entretanto, estes autores concluíram que estudos envolvendo a utilização de correlações assimétricas para prever as fugacidades de ambas as fases, lama e gasosa, seriam necessários para cálculos precisos de ELV na síntese de Fischer – Tropsch.

De acordo com o manual do software comercial HYSYS [61], o ELV em sistemas com pressões relativamente moderadas, compostos por misturas não ideais de componentes polares e apolares, seria melhor modelado (menor esforço computacional e maior robustez) por uma abordagem γ - ϕ do equilíbrio, utilizando equações de estado como Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Peng-Robinson (PR) para os cálculos dos coeficientes de fugacidade dos componentes na mistura gasosa e modelos de atividade, como NRTL e equação de Wilson, para os cálculos dos coeficientes de atividade dos componentes da mistura líquida dentro do reator.

Desta forma, com a utilização do software comercial de simulação HYSYS – Hyprotech, pôde-se utilizar a correlação assimétrica γ - ϕ proposta nas equações 2-19 e 2-20 para os cálculos de ELV no sistema reacional de leito lama utilizado nesta dissertação. Todo equacionamento desta correlação assimétrica para a predição do ELV está desenvolvido no item 3.3 – Cálculo das Frações Molares da Lama Reacional e da Distribuição Total de Hidrocarbonetos.

2.5.3 – Modelos de Taxa de Consumo de Gás de Síntese e Mecanismos Reacionais

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma reação de polimerização com as seguintes etapas:

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

Uma variedade de espécies presentes na superfície catalítica foi proposta para descrever a iniciação e crescimento da cadeia carbônica ([38], [66]). Entretanto, o mecanismo de reação ainda permanece em discussão. Segundo Ciobîcă et al. [67], os três mecanismos a seguir têm sido propostos e debatidos para a reação de polimerização da SFT:

- O mecanismo carbeno
- O mecanismo hidróxi-carbeno
- O mecanismo de inserção de CO

No mecanismo carbeno, CO e H₂ se dissociam nas partículas do metal suportado para formar carbono (C) e hidrogênio (H) superficiais. Os átomos de carbono são então, hidrogenados formando os intermediários CH, CH₂ e/ou CH₃. Estes intermediários podem interagir entre si e/ou com cadeias crescentes adsorvidas formando novas ligações C-C e gerando assim, a propagação da cadeia carbônica. A etapa de terminação procede via:

- (a) desidrogenação de uma das cadeias em crescimento formando a olefina final,
- (b) hidrogenação dos intermediários C_xH_y para formar a respectiva parafina ou ainda,
- (c) desproporcionamento dos intermediários C_xH_y para formar ou olefinas ou parafinas.

No mecanismo hidróxi-carbeno, moléculas de CO adsorvido reagem com hidrogênio gasoso gerando os intermediários reativos hidróxi-carbeno. A adição de H₂ e a subsequente eliminação de H₂O, a partir destes intermediários RCHOH adsorvidos, leva à formação das cadeias carbônicas.

O mecanismo de inserção de CO é diferente dos outros dois mecanismos. Neste, a molécula de CO permanece intacta sendo que, as ligações C-C procedem via inserção de CO nos hidrocarbonetos superficiais para formar os intermediários C_xH_yO nos sítios ativos. Na última etapa, o oxigênio terminal é removido pela hidrogenação dos intermediários C_xH_yO e dessorção de água.

Evidências espectroscópicas indicam que CO é reduzido para carbono elementar e subsequentemente, convertido para os intermediários CH e CH₂, de acordo com Thomas e Thomas[5], Brady e Pettit[68], Ponc e van Barneveld[69] e Sachtler[70]. Os experimentos realizados por estes autores mostram que os intermediários CH₂ podem se formar com

facilidade e em seqüência, reagir para resultar nos hidrocarbonetos de cadeia longa. Desta forma, o mecanismo carbeno parece ser o mais plausível para reações de formação de hidrocarbonetos em fases ativas de rutênio, cobalto e ferro [4]. A Figura 24 mostra uma representação esquemática da iniciação, propagação e terminação das cadeias carbônicas, de acordo com este mecanismo: (1) adsorção dissociativa de CO e de H₂; (2) Reação superficial bimolecular e Reação de formação do monômero; (3) Propagação e (4) Terminação.

O conjunto de reações elementares proposto por Wojciechowski[36] e por Bell[71] para descrever o mecanismo de formação de hidrocarbonetos por SFT está esquematizado na Tabela 4. Pode-se observar que, por estes autores, o monômero CH₂ pode ser formado pela hidrogenação do intermediário CH ou pela hidrogenação do intermediário hidróxi-carbeno. Porém, conforme já discutido anteriormente, o mecanismo carbeno, esquematizado na Figura 24, é até agora, o principal mecanismo reacional para a polimerização da SFT.

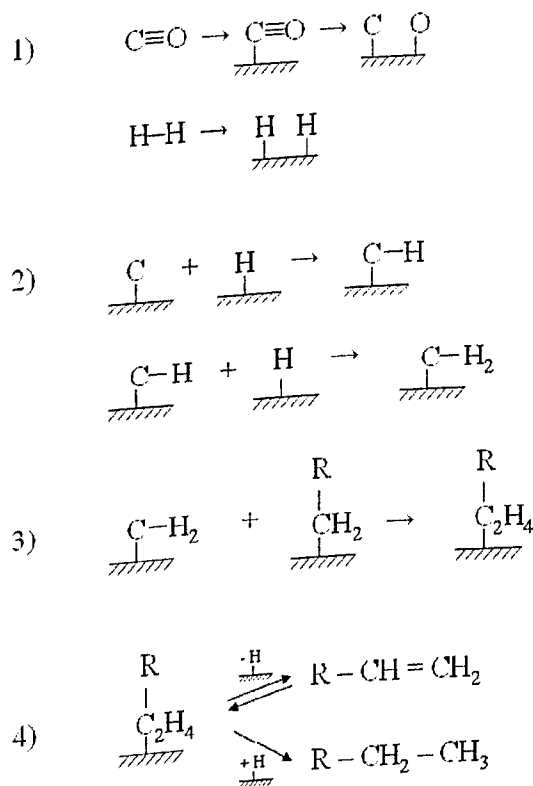


Figura 24 – Mecanismo Carbeno para a Síntese de Fischer – Tropsch [4]

Tabela 4 – Mecanismo proposto para síntese de hidrocarbonetos a partir de CO e H₂ [36][71]

Adsorção	
1	$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$
2	$\text{CH}_4 + * \rightleftharpoons \text{CH}_4^* + \text{O}^*$
3	$\text{H}_2 + * \rightleftharpoons 2\text{H}^*$
Reações Superficiais	
Formação de H ₂ O	
4	$\text{O}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HO}^* + \text{H}^*$
5	$\text{HO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2^*$
ou	$\text{O}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HO}^* + \text{H}^*$
Iniciação da cadeia	
6	$\text{C}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3^* + \text{H}^*$
7	$\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2^*$
8	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CHOH}^*$
ou	$\text{CHOH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Metanação	
9	$\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2^*$
Crescimento da Cadeia	
10	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^* + \text{CH}_3^* \rightleftharpoons \text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3} + 2^*$
Hidrogenação para Parafinas	
11	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2^*$
β-Desidrogenação para Olefinas	
12	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^* \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}^*$

Novak et al. [72] listaram possíveis reações secundárias de α-olefinas:

- (i) Hidrogenação formando n-parafinas;
- (ii) Isomerização;
- (iii) Craqueamento e hidrogenólise;
- (iv) Inserção na cadeia carbônica, mais efetivamente com C₂H₄ e C₃H₆ e
- (v) Readsorção e iniciação de novas cadeias carbônicas.

Schulz et al. [38] mostraram um possível mecanismo de reação para a readsorção de olefinas seguida pela hidrogenação para parafinas ou isomerização via reações de deslocamento da dupla ligação. Este mecanismo está representado na Figura 25. Reações secundárias podem influenciar o tipo e peso molecular dos produtos hidrocarbonetos produzidos por SFT, conforme discutido no item 2.4.2 - Desvios da Distribuição de ASF.

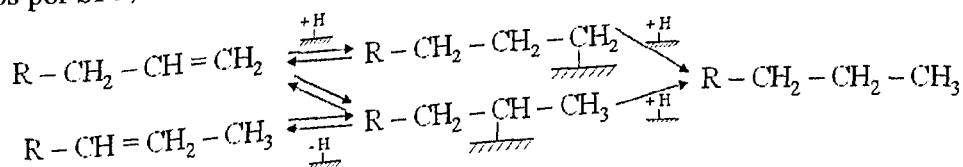


Figura 25 – Reações secundárias de olefinas [38]

Claeys e van Steen [73] estudaram a influência da água na SFT, em um reator de leito de lama agitado mecanicamente. Estes autores observaram que em elevadas pressões parciais de água a distribuição total de produtos distinguiu-se positivamente da distribuição de ASF, apresentando distribuições mais estreitas na faixa de gasolina (C₅ – C₁₁). Eles autores justificaram estas distribuições pela re-inserção de olefinas e concluíram que estes desvios não podem ser explicados somente pela incorporação de monômeros C₁ nas cadeias adsorvidas. Uma rota adicional de formação de produtos, denominada “hidrogenólise reversa”, a qual considera a combinação de dois radicais alquila adsorvidos de forma reversa”, foi proposta por estes autores. Um esquema deste mecanismo de terminação proposto por Claeys e van Steen [73] está representado na Figura 26.

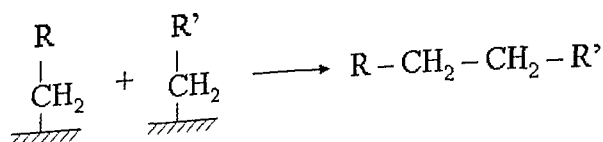
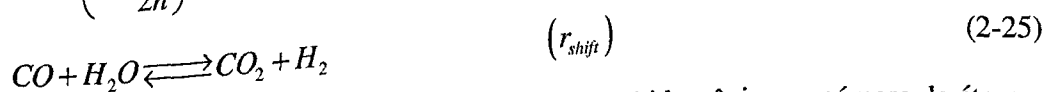
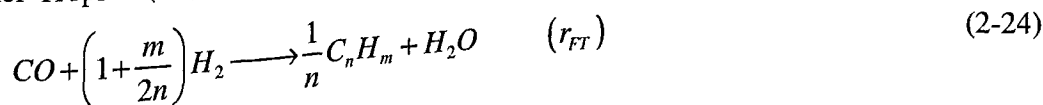


Figura 26 – Hidrogenólise Reversa proposta por Claeys e van Steen [73]

De forma simplificada, a SFT pode ser considerada como uma combinação da reação de Fischer-Tropsch (FT) com a reação de shift:



em que m e n são, respectivamente, o número de átomos de hidrogênio e o número de átomos de carbono nos produtos hidrocarbonetos. Água é um produto primário da reação de FT e CO₂ pode ser produzido pela reação de shift. A atividade da reação de shift pode ser negligenciada em catalisadores a base de cobalto.

As equações cinéticas podem ser baseadas no consumo total de gás de síntese ($-r_{\text{H}_2+\text{CO}} = -r_{\text{CO}} - r_{\text{H}_2}$) ou baseadas no consumo de CO para a formação de produtos hidrocarbonetos. As equações de taxa de reação utilizadas são expressas, ou em termos de concentrações na fase líquida ou, mais frequentemente, em pressões parciais na fase gasosa. Esta escolha influencia a determinação das energias de ativação por causa da dependência da constante de Henry (ELV) com a temperatura.

Possíveis equações de taxa reacional para o consumo de gás de síntese, em catalisadores de cobalto, ferro e rutênio, são apresentadas na Tabela 5.

Poucos estudos cinéticos são realizados em reatores de leito fixo com altas conversões de gás de síntese. Estudos cinéticos integrais em reatores tubulares (PFR) não são facilmente interpretados por causa da variação das pressões parciais de CO e de H₂ ao longo do reator. Complicações adicionais ocorrem por causa dos possíveis efeitos de transferência de massa e de calor, de reações secundárias e de inibição pelos produtos. Em geral, a composição do catalisador, bem como as condições reacionais, é que determinam os valores numéricos dos parâmetros da taxa intrínseca. Desta forma, *k* pode ser composto de diferentes combinações de constantes cinéticas e de adsorção.

Tabela 5 – Equações para a taxa reacional de consumo total de gás de síntese

	Expressões Cinéticas
a	$k \cdot P_{H_2}$ [32], [74], [75]
b	$k \cdot P_{H_2}^a P_{CO}^b$ [50]
c	$\frac{k \cdot P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O}}$ [32], [74], [76]
d	$\frac{k \cdot P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{CO} P_{H_2} + a \cdot P_{H_2O}}$ [76], [77], [78]
e	$\frac{k \cdot P_{H_2}^2 P_{CO}}{1 + a \cdot P_{CO} P_{H_2}^2}$ [32]
f	$\frac{k \cdot P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + a \cdot P_{CO_2}}$ [74], [79]
g	$\frac{k \cdot P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O} + b \cdot P_{CO_2}}$ [74], [79]
h	$\frac{k \cdot P_{H_2}^{1/2} P_{CO}^{1/2}}{(1 + a \cdot P_{CO}^{1/2} + b \cdot P_{H_2O}^{1/2})^2}$ [80]
i	$\frac{k \cdot P_{H_2}^{1/2} P_{CO}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O}^{1/2})^2}$ [36]
j	$\frac{k \cdot P_{H_2} P_{CO}}{(1 + b \cdot P_{CO})^2}$ [80], [81], [82]

Poucos estudos cinéticos têm sido realizados em catalisadores a base de cobalto ([19], [83]). Aproximadamente, todas expressões cinéticas desenvolvidas para catalisadores

de cobalto possuem uma forma diferente das expressões para catalisadores de ferro. Geralmente, constituem equações cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), baseadas no mecanismo carbeno com uma etapa controladora que envolve a reação superficial bimolecular, resultando em um denominador quadrático na expressão da taxa, ou com a etapa controladora de formação do monômero (CH_2). Termos de inibição por água em catalisadores de cobalto raramente são citados na literatura [83]. Porque a reação de shift dificilmente ocorre em catalisadores a base de cobalto, considera-se que todo CO_2 formado é proveniente da reação de desativação de Boudouard.

Yates e Satterfield [82] mediram as cinéticas em um catalisador de cobalto utilizando um reator em leito de lama agitado. Uma equação de LHHW, envolvendo a reação superficial bimolecular como etapa controladora, pôde prever precisamente seus resultados:

$$-r_{\text{CO}} = \frac{k \cdot P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{ad}} P_{\text{CO}})^2} \quad (2-26)$$

Embora a equação (2-26) tenha ajustado bem os dados experimentais, ela foi rejeitada por causa do valor negativo da constante de adsorção. Estes últimos autores conseguiram ajustar bem os dados experimentais de Sarup e Wojciechowiski [80] com a forma linearizada da expressão cinética da equação (2-26).

As cinéticas para a SFT, em um catalisador com cobalto como fase ativa, foram medidas por Whitters et al. [78] em um reator leito de lama. Eles correlacionaram a taxa de consumo de CO e H_2 a várias equações de taxa reacional utilizadas para cinéticas em catalisadores a base de ferro. O melhor ajuste foi obtido com a equação (2-27), fornecendo um energia de ativação de 97 kJ mol^{-1} para a constante da taxa.

$$-r_{\text{CO}} = \frac{k \cdot P_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{ad}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}} \quad (2-27)$$

Em comparação aos catalisadores a base de ferro, a pesquisa cinética em catalisadores a base de cobalto é mais compreensiva. Em primeiro lugar, a situação em catalisadores de cobalto é mais fácil devido a ausência da reação de shift e devido a uma menor diferença entre os sítios catalíticos. Em segundo, Wojciechowiski[36] e Sarup e Wojciechowiski[80] descreveram detalhadamente equações de LHHW para o consumo de CO

em catalisadores de cobalto, baseadas no mecanismo carbeno, assumindo várias etapas elementares como controladoras da taxa reacional.

Peluso et al. [19] estudaram a síntese de parafinas (C₁ – C₂₀) em um reator tipo Berty, utilizando um catalisador ‘eggshell’ de Co/Zr suportado em Sílica. Estes catalisadores são preparados com a fase ativa depositada apenas na superfície externa da partícula de catalisador, visando eliminar a resistência para transferência interna de massa. As condições experimentais utilizadas foram: $T = 190 - 230^\circ C$, $P = 0,34 - 1,52 MPa$, $V_{espacial} = 200 - 510 h^{-1}$ e $H_2 / CO = 1 - 3$. Cinco modelos cinéticos foram considerados: um modelo empírico e quatro variações de uma representação de LHHW. Estes modelos utilizados estão representados na Tabela 6. Os parâmetros cinéticos foram determinados por regressão não-linear e validados por análise estatística.

Tabela 6 – Modelos Cinéticos Considerados no trabalho de Peluso et al. [19]

Modelo	Equação da Taxa de Reação
1. Modelo Empírico (Lei de Potência)	$-r_{H_2+CO} = k_0 \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{493} \right) \right] \cdot P_{CO}^n P_{H_2}^m$
2. Iglesia et al. [27]	$-r_{H_2+CO} = \frac{k_0 \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{493} \right) \right] \cdot P_{CO}^n P_{H_2}^m}{1 + b \cdot P_{CO}}$
3. Sarup e Wojciechowski [37] e [80]	$-r_{H_2+CO} = \frac{k_0 \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{493} \right) \right] \cdot P_{CO}^n P_{H_2}^m}{(1 + b \cdot P_{CO}^n)^2}$
4. Rautavuoma e van der Baan [84]	$-r_{H_2+CO} = \frac{k_0 \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{493} \right) \right] \cdot P_{CO}^n P_{H_2}^m}{(1 + b \cdot P_{CO}^n)^3}$
5. Anderson [32]	$-r_{H_2+CO} = \frac{k_0 \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{493} \right) \right] \cdot P_{CO}^n P_{H_2}^m}{1 + b \cdot P_{CO}^n P_{H_2}^m}$

Estas equações de taxa de reação envolvem um fator pré-exponencial e a energia de ativação. Estes parâmetros podem, algumas vezes, possuir uma forte correlação cruzada. Para

cobrir esta possível interação entre estes parâmetros, estes autores expressaram a equação de Arrhenius utilizando-se uma temperatura média central de 493 K.

A energia de ativação para todas expressões cinéticas foi de 113 a 129 *kJ/mol*. Pode-se, então, concluir que a magnitude das energias de ativação obtidas é uma boa indicação da ausência de limitações por transferência de massa. De fato, energias de ativação pequenas são, normalmente, indicadores de limitações potenciais por transferência de massa ou de energia.

Para o modelo empírico 1, a ordem de reação do CO foi negativa ($n = -0,428$), sugerindo que o CO é adsorvido e que espécies CH_x são os intermediários reativos mais abundantes. Os modelos 2, 3 e 4 mostraram uma ordem positiva para CO ($n = 0,23-0,55$) e para H_2 , $m = 0,95$. Estes valores estimados para n sugerem a influência dominante do parâmetro b . Este parâmetro representa o coeficiente de adsorção de CO para os modelos 2,3 e 4, com valores entre 5 e 39 (unidades variadas para cada caso). Então, dada a magnitude do parâmetro b (por exemplo, $bP_{CO} \gg 1$, para o modelo 2), isto leva a uma ordem negativa para CO e permite relacionar a tendência do modelo 1 com os demais modelos.

Os parâmetros cinéticos estimados, para os cinco modelos da Tabela 6, apresentaram razoáveis intervalos de confiança e desta forma, um ajuste satisfatório aos dados experimentais. Os modelos 2 e 3 apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais, além de possuírem um mecanismo mais plausível.

Schulz e van Steen [83] estudaram a cinética da síntese de Fischer-Tropsch em um reator autoclave de mistura em leito de lama utilizando os catalisadores e as condições experimentais representados na Tabela 7.

Tabela 7 – Catalisadores e condições experimentais utilizados no estudo cinético de Schulz e van Steen [83]

Catalisador*	$T(^{\circ}C)$	P_{H_2} (bar)	P_{CO} (bar)	P_{H_2O} (bar)
100Fe	225	2,9 – 9,6	0,2 – 7,7	0,2 – 1,1
100Fe-37Al ₂ O ₃ -3Cu-2K ₂ O	250	2,6 – 30,2	2,4 – 19,4	1,4 – 1,6
100Fe-766Mn-49Cu-5 K ₂ O	275	6,3	0,7 – 8,7	2,0
100Co-10MgO-3ThO ₂	190	5,1	0,5 – 25,4	1,7
100SiO ₂	210	1,0 – 13,0	0,8 – 15,1	0,2 – 5,6
100Co-465 SiO ₂	210	4,1 – 19,3	0,7 – 19,7	0,2 – 5,1

*: Composição dos Catalisadores em razões mássicas

Estes autores, ao invés de assumirem a formação do monômero como a etapa controladora do processo reacional, basearam-se no princípio do estado pseudo-estacionário para os intermediários superficiais do mecanismo de reação. Desta forma, assumiu-se que a

taxa de consumo de CO ou de gás de síntese seria governada pela taxa de hidrogenação do carbono superficial, proveniente da adsorção dissociativa do monóxido de carbono. Um esquema cinético simplificado do mecanismo de hidrogenação do carbono superficial, proposto por estes autores, está representado na Figura 27.

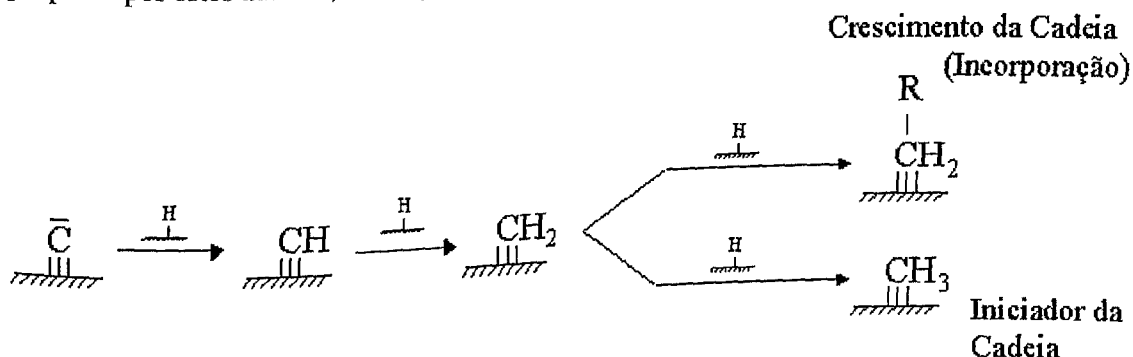


Figura 27 – Esquema cinético simplificado para a hidrogenação sucessiva do carbono superficial gerando o iniciador da cadeia carbônica e se incorporando na própria cadeia [83]

Segundo estes autores, a aproximação de uma etapa mais lenta na formação de produtos na síntese de Fischer-Tropsch (assume-se, normalmente, que a etapa de formação do monômero CH_2 é a limitante e que as demais etapas elementares já atingiram o equilíbrio) está sem fundamento desde que, desta forma, metano deveria ser o produto reacional mais abundante. De fato, assumindo-se que todas as etapas elementares do mecanismo reacional, exceto a etapa limitante, estão em equilíbrio, implica que a distribuição de produtos da SFT será controlada termodinamicamente. Claramente este não é o caso, desde que o espectro experimental de produtos contém, usualmente, muito menos metano e bem mais compostos orgânicos de elevado peso molecular do que o espectro predito termodinamicamente. Porém, as equações de taxa de reação desenvolvidas através desta aproximação, normalmente, descrevem bem os resultados experimentais em determinados intervalos de condições. Entretanto, segundo Schulz e van Steen [83], a base teórica em que estas equações foram desenvolvidas está infundamentada, contradizendo as distribuições experimentais de produtos. O desenvolvimento da taxa de consumo de CO, por estes autores, chega à expressão representada pela equação (2-28).

$$-r_{CO+H_2} = \frac{e \cdot \frac{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{CO}}{P_{H_2O}}}{\left[1 + f \cdot \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{H_2O}} \right) \right]^2} \quad (2-28)$$

A alta ordem da taxa reacional em relação ao hidrogênio reflete uma função dupla deste componente: a hidrogenação do carbono superficial rendendo compostos orgânicos e a remoção do oxigênio da superfície catalítica. Desta forma, a influência da água torna-se implícita. Em elevadas pressões parciais de água, a cobertura com carbono superficial diminuirá devido a um aumento na cobertura superficial de oxigênio, o que reprimirá a formação de carbono superficial via dissociação do CO ligado à superfície catalítica.

Estes autores ajustaram as taxas de consumo de CO e de gás de síntese para vários modelos cinéticos linearizados propostos na literatura. Para catalisadores a base de ferro, utilizou-se a equação proposta por Huff e Satterfield [77]:

$$-r_{CO+H_2} = \frac{a \cdot P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O} + b \cdot P_{H_2} P_{CO}} \quad (2-29)$$

ou em uma forma linearizada:

$$\frac{P_{H_2}}{-r_{CO+H_2}} = \frac{b}{a} + \frac{1}{a} \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO}} \right) \quad (2-30)$$

Para os catalisadores a base de cobalto a expressão da taxa proposta por Rautavuoma e van der Baan [84] foi testada:

$$-r_{CO+H_2} = \frac{c \cdot P_{H_2} P_{CO}^{1/2}}{(1 + d \cdot P_{CO}^{1/2})^3} \quad (2-31)$$

ou linearizando:

$$\left(\frac{P_{H_2} P_{CO}^{1/2}}{-r_{CO+H_2}} \right)^{1/3} = \frac{1}{c^{1/3}} + \frac{d}{c^{1/3}} \cdot P_{CO}^{1/2} \quad (2-32)$$

A equação da taxa desenvolvida por estes autores (equação 2-28) também foi testada, em sua forma linearizada:

$$\left(\frac{P_{H_2}^{3/2} P_{CO}}{P_{H_2O} \cdot r_{C,org}} \right)^{1/2} = \frac{1}{e^{1/2}} + \frac{f}{e^{1/2}} \cdot \left(\frac{P_{H_2} P_{CO}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2-33)$$

A Tabela 8 mostra os valores obtidos para as constantes *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, bem como o coeficiente de correlação obtido na regressão linear pelas equações 2-30, 2-32 e 2-33, para todos os catalisadores empregados por estes autores.

Tabela 8 – Constantes obtidas para as expressões da taxa e coeficientes de correlação [83]

Catalisador ^a	T (°C)	a $\left(\frac{mmol}{g \cdot min \cdot bar^2} \right)$	b (bar ⁻¹)	R ²
100Fe	225	0,0065	0,630	0,097
100Fe-37Al ₂ O ₃ -3Cu-2K ₂ O	250	0,00036	0,041	0,177
100Fe-766Mn-49Cu-5 K ₂ O	175	0,390	0,070	0,496
Catalisador ^b	T (°C)	c $\left(\frac{mmol}{g \cdot min \cdot bar^{3/2}} \right)$	d (bar ^{-1/2})	R ²
100Co-10MgO-3ThO ₂ -100SiO ₂	190	1,100	0,930	0,996
100Co-10MgO-3ThO ₂ -100SiO ₂	210	3,300	1,200	0,750
100Co-465 SiO ₂	210	0,110	3,100	0,792
Catalisador ^c	T (°C)	e $\left(\frac{mmol}{g \cdot min \cdot bar^{3/2}} \right)$	f (bar ⁻¹)	R ²
100Fe	225	0,0022	0,530	0,952
100Fe-37Al ₂ O ₃ -3Cu-2K ₂ O	250	0,00094	0,053	0,940
100Fe-766Mn-49Cu-5 K ₂ O	275	0,120	0,014	0,966
100Co-10MgO-3ThO ₂ -100SiO ₂	190	0,010	0,048	0,999
100Co-10MgO-3ThO ₂ -100SiO ₂	210	0,046	0,031	0,970
100Co-465 SiO ₂	210	0,011	0,078	0,987

^a Modelo por Huff e Satterfield [77] para catalisadores a base de ferro (equação 2-29)
^b Modelo por Rautavuoma e van der Baan [84] para catalisadores a base de cobalto (equação 2-31)
^c Modelo apresentado pelos autores Schulz e van Steen [83] (equação 2-28)

Os dados obtidos por Schulz e van Steen [83] para os três catalisadores a base de ferro foram pobremente representados pela equação de taxa proposta por Huff e Satterfield [77], a qual foi testada, por estes últimos autores, em temperaturas mais elevadas. Portanto, dados cinéticos de catalisadores de ferro, em temperaturas mais baixas, não podem ser descritos por este modelo.

O modelo proposto por Rautavuoma e van der Baan [84] descreveu os dados cinéticos obtidos, em catalisadores a base de cobalto, razoavelmente bem. Para o catalisador

$100Co-10MgO-3ThO_2-100SiO_2$, a dependência das constantes c e d em relação à temperatura pôde ser estimada. A partir da equação de Arrhenius, estimou-se o possível valor da energia de ativação para a constante c : 105 kJ/mol , e o calor de adsorção aparente para a constante d : 20 kJ/mol .

Altos coeficientes de correlação foram obtidos para o modelo linearizado de Schulz e van Steen [83] (equação 2-33). Pode-se deduzir que a equação de taxa desenvolvida por estes autores (equação 2-28) reproduz, satisfatoriamente, dados experimentais da taxa de consumo de CO para a formação de compostos orgânicos via SFT, no intervalo de condições experimentais descrito na Tabela 7, para catalisadores à base de ferro e, principalmente, à base de cobalto. O fator e , da equação 2-28, representa uma medida da atividade intrínseca do metal nos catalisadores. O valor estimado da energia de ativação para este fator, utilizando o metal nos catalisadores. O valor estimado da energia de ativação para este fator, utilizando o catalisador $100Co-10MgO-3ThO_2-100SiO_2$ foi de 108 kJ/mol . Já o fator f , representando a inibição da reação devido a adsorção do carbono superficial, possui a mesma ordem de magnitude para todos os catalisadores e uma dependência em relação à temperatura da ordem de 75 kJ/mol .

O catalisador $100Co-465SiO_2$ mostrou, na mesma temperatura, uma atividade catalítica, por grama de cobalto, quatro vezes menor que a atividade do catalisador $100Co-10MgO-3ThO_2-100SiO_2$. Esta maior atividade, certamente, é devido à adição de promotores estruturais (MgO e ThO_2) melhorando a dispersão do cobalto após a redução.

A Figura 28 mostra os efeitos das pressões parciais de H_2 , CO e H_2O na taxa de consumo de CO para a formação de compostos orgânicos, em catalisadores a base de cobalto. A linha representa a taxa calculada pela equação 2-28 e os pontos representam os dados experimentais.

A equação 2-28 prediz a influência observada da pressão parcial de H_2 na taxa de reação razoavelmente bem. Neste intervalo de condições experimentais, esta equação de taxa prediz um aumento na taxa de formação de compostos orgânicos elevando-se a pressão parcial de H_2 . Entretanto, em altas pressões parciais de hidrogênio, com a elevação da pressão parcial de hidrogênio, a expressão da taxa prediz um decréscimo no aumento da taxa de formação de compostos orgânicos, desde que, o hidrogênio superficial favorece a formação de carbono superficial, pela eliminação do oxigênio superficial, resultando em uma maior formação de água e, conseqüentemente, em uma inibição da reação.

O efeito da pressão parcial de CO na taxa de reação foi bem estimado pela equação 2-28. Em pressões parciais de CO bem reduzidas, uma elevação da taxa de reação é predita devido ao aumento da quantidade de carbono superficial para a formação de compostos

orgânicos. Elevando-se a pressão parcial de CO a valores relativamente maiores, a taxa de reação diminui devido à inibição por excesso de carbono superficial. Particularmente, para catalisadores a base de cobalto, no intervalo de condições experimentais utilizado, este aumento inicial na taxa de reação, praticamente não foi observado.

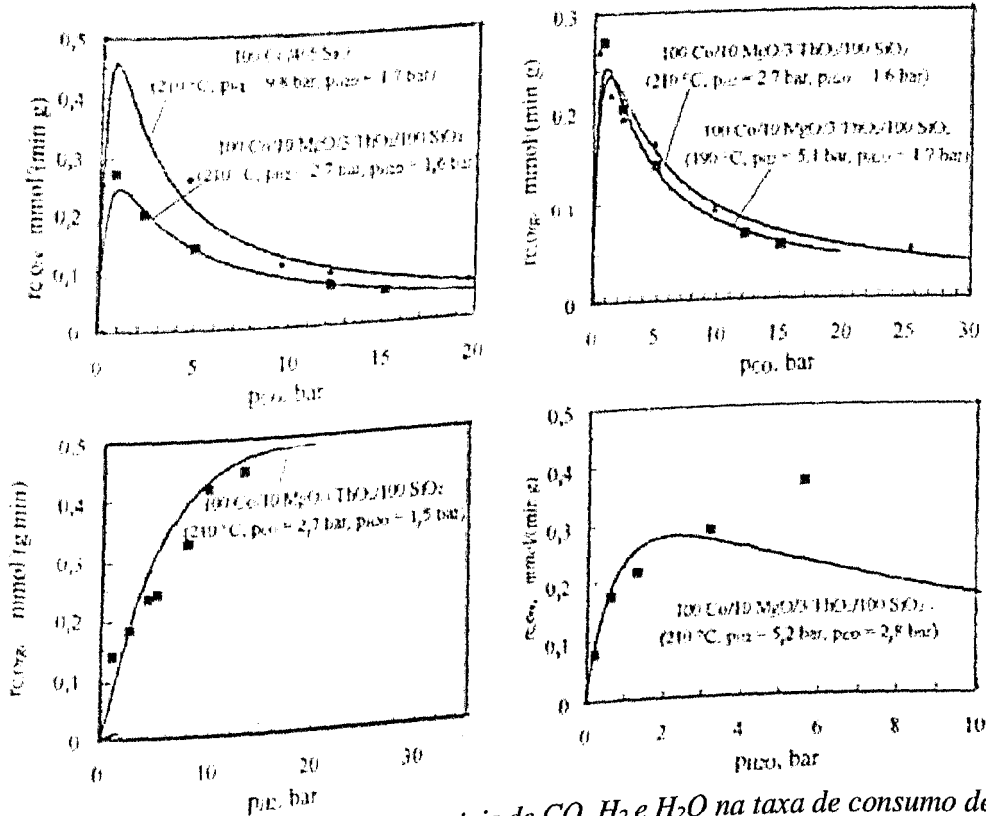


Figura 28 – Influência das pressões parciais de CO, H₂ e H₂O na taxa de consumo de CO para a formação de compostos orgânicos na SFT [83]. Pontos: Dados Experimentais; Linhas: Predição pela equação de taxa proposta (equação 2-28)

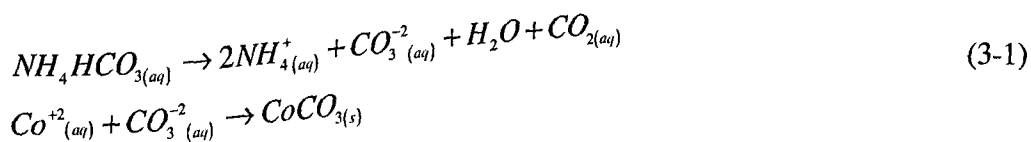
A água pode inibir ou acelerar a taxa de reação da SFT. Um aumento na pressão parcial de água causa um decréscimo na concentração superficial de carbono. Em baixas pressões parciais de água, uma elevação da pressão parcial de H₂O reduz a inibição da síntese de Fischer-Tropsch por excesso de carbono superficial. Em pressões parciais mais elevadas, um aumento na pressão de água leva a uma concentração muito baixa de carbono superficial gerando, então, uma diminuição da taxa de reação. Os autores atribuíram os significantes desvios da taxa calculada pela equação 2-28 em relação aos dados experimentais, em maiores pressões parciais de H₂O, à hipótese adotada de que o oxigênio superficial está em equilíbrio com o vapor de água. Uma descrição mais precisa poderia ser obtida aplicando o princípio do estado pseudo – estacionário, também, para o oxigênio superficial.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – PREPARO E ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador foi preparado pelo método de precipitação homogênea devido aos excelentes resultados obtidos por Soares et al. [11], os quais provaram que catalisadores de cobalto preparados por este método são mais seletivos à produtos desejados em comparação à catalisadores preparados por métodos de impregnação.

Utilizou-se como precursores o nitrato cobaltoso, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, da *Riedel de Haën* e o ácido nióbio, $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$, HY-340 da CBMM. O precursor do suporte ($Nb_2O_5 \cdot xH_2O$) foi pré-tratado em mufla, permanecendo 1h de 100 em 100°C até a temperatura de 500 °C, a qual foi mantida por mais 5 horas, com objetivo de converter o ácido nióbio ao suporte, óxido de nióbio (Nb_2O_5). O agente precipitante utilizado foi o bicarbonato de amônio, NH_4HCO_3 , da *Riedel de Haën*, e a temperatura de precipitação foi de 50°C. Esta temperatura foi escolhida de modo que não houvesse volatilização do agente precipitante, de acordo com Soares et al. [11]. O bicarbonato de amônio foi escolhido como agente precipitante por ser mesmo utilizado por estes autores. Desta forma, ocorre a formação gradativa do íon CO_3^{-2} que depois de um certo tempo formará o precipitado, de acordo com a Equação 3-1:



As concentrações das soluções aquosas do sal precursor e do agente precipitante foram 0,46 M e 0,72 M, respectivamente, de forma a se obter um catalisador com uma percentagem de 10% de cobalto metálico em nióbia ($10\%Co/Nb_2O_5$). Para a preparação da solução do sal precursor, pesou-se uma massa de 66,9g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ com adição posterior de água destilada até o volume de 500mL de solução, correspondendo à concentração molar requerida. Procedeu-se de forma análoga a preparação da solução do agente precipitante: pesou-se 57g de NH_4HCO_3 e adicionou-se água até o volume de 1L de solução, obtendo, assim, a concentração molar desejada.

Este volume de 500mL da solução do sal precursor foi colocado em um Becker de 1L e, em seguida, uma massa de 122g de Nb_2O_5 foi adicionada a essa solução. A suspensão

foi mantida sob agitação constante, enquanto a temperatura era estabilizada em 50°C. Em seguida, 1L de solução do agente-precipitante foi adicionado na suspensão sob agitação, por intermédio de uma bureta, a uma vazão em torno de 10 mL/min.

Após o término da adição da solução de NH_4HCO_3 , deixou-se a suspensão resultante em agitação por mais 15 min e, então, recolheu-se a mesma e filtrou-se a vácuo por mais ou menos 15 min. Concluída a filtração, o catalisador foi seco em estufa a 100°C por um período de 12h e, então, calcinado em mufla variando-se a temperatura de 100 em 100 °C a cada hora até 500 °C, onde manteve-se esta condição por mais 4 horas.

Uma análise de peneiramento do catalisador foi realizada para garantir uma granulometria que evitasse problemas de transferência de massa. Todo catalisador utilizado possuía diâmetro característico menor que 42 μ m, o que, juntamente com a elevada rotação do agitador (\geq 800 rpm), garantiu a ausência de limitações por transferência de massa, de acordo com Smith [51], Van der Laan e Beenackers [4], Schulz e Claeys [85] e Claeys e van Steen[73].

A ativação catalítica foi realizada *ex-situ*, utilizando-se o reator de leito fixo (5) esquematizado na Figura 29. Uma massa de 20g foi utilizada em todos os experimentos. Reduziu-se, o catalisador sob fluxo de H_2 , 150mL/min, a uma taxa de aquecimento de 1°C/min, de 30°C até 500°C, permanecendo-se nesta última temperatura por mais 16h.

Industrialmente, pode-se sugerir que o procedimento de ativação ou redução do catalisador ocorra em duas etapas. Inicialmente, realizar-se-ia a redução em reator de leito fixo em temperaturas elevadas, de 450 a 500°C, seguida de uma passivação da camada externa da superfície do catalisador, admitindo-se o fluxo controlado de O_2 em temperatura ambiente. Posteriormente, o catalisador poderia ser reduzido *in-situ* em temperaturas mais brandas, de modo a não permitir a evaporação e perda do solvente inicial, e a disponibilizar toda superfície passivada na forma ativa (reduzida) para a SFT.

Antes de se iniciar a ativação, deixou-se fluir H_2 puro pelo tubo flexível (6), representado na Figura 29, na vazão de redução, por mais ou menos 10 minutos, para garantir a ausência de O_2 durante a etapa posterior, quando se insere o catalisador no reator de leito de lama.

3.2 – SISTEMA REACIONAL E TESTE CATALÍTICO

A Figura 29 descreve a unidade de síntese de Fischer – Tropsch da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

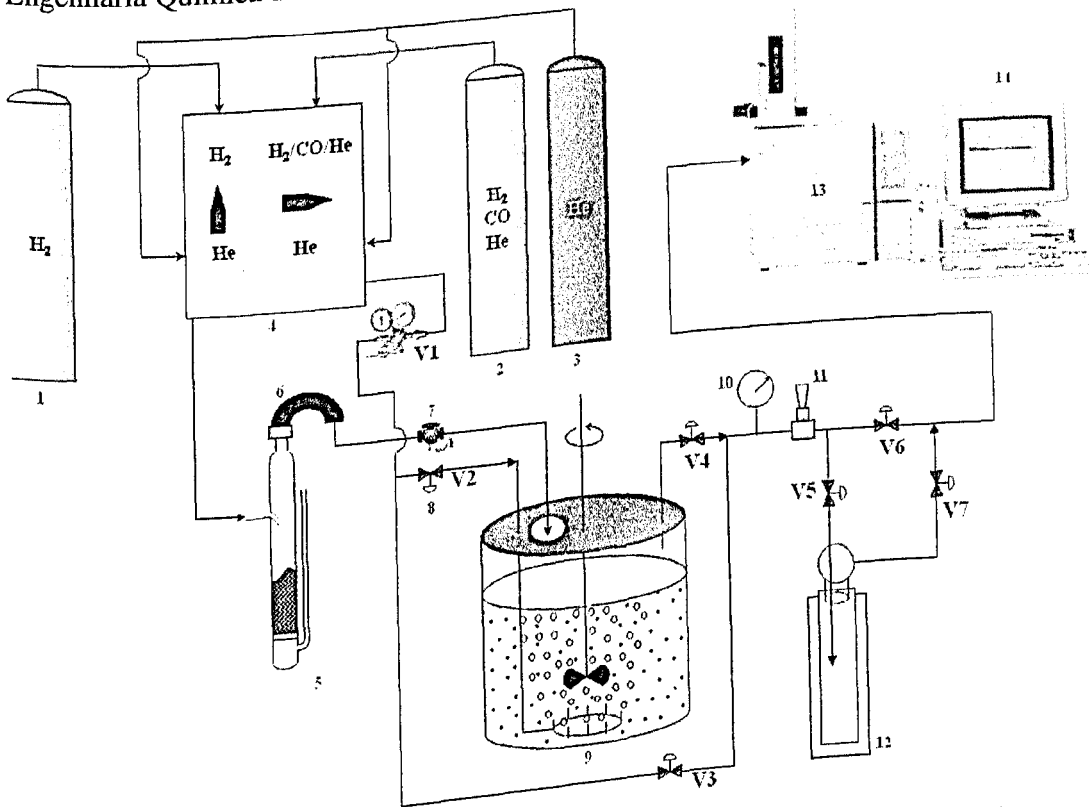


Figura 29 – Unidade de Síntese de Fischer – Tropsch da FEQ/UFU

- Os componentes da unidade estão identificados abaixo:
1. Cilindro de H_2 para Redução *ex-situ*;
 2. Cilindro da Carga reacional de Gás de Síntese (Razão $H_2/CO = 2$);
 3. Cilindro de Gás Inerte, He;
 4. Painel de Controle de Gases para redução *ex-situ* e para alimentação do reator;
 5. Reator de Leito Fixo para redução do catalisador;
 6. Tubo Flexível, conectando o reator de leito fixo ao reator de leito de lama;
 7. Válvula de carga do catalisador;
 8. Válvulas Abre-Fecha (V2 – V7). V1 = Válvula Reguladora de Pressão;
 9. Reator de Leito de Lama Agitado;
 10. Manômetro;
 11. Válvula Micrométrica;
 12. Condensador (em torno de $0^\circ C$);

13. Cromatógrafo Gasoso;
14. Computador.

O modelo do reator de leito de lama agitado da unidade da Figura 29 está mostrado na foto representada na Figura 30.

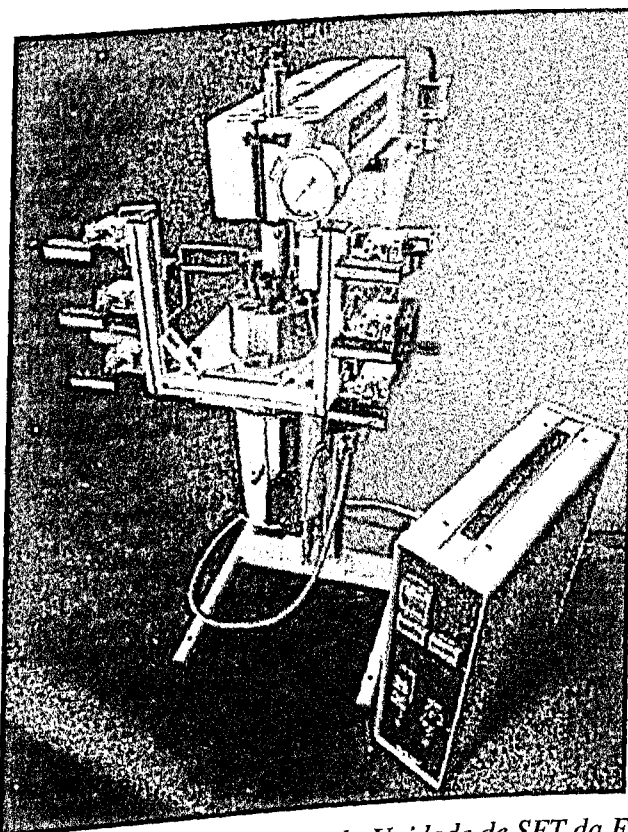


Figura 30 – Reator de Leito de Lama Agitado da Unidade de SFT da FEQ/UFU

A tubulação da unidade possui diâmetro externo de 1/8'' e é aquecida à temperatura de 250°C, das válvulas V2 e V3 até a entrada do cromatógrafo gasoso.

Durante a ativação do catalisador, o reator de leito de lama é completamente limpo para que se possa inserir o solvente ($C_{28}H_{58}$). Com o solvente inserido, o reator é flangeado para que se possa inserir o solvente ($C_{28}H_{58}$). Com o solvente inserido, o reator é flangeado para que se possa inserir o solvente ($C_{28}H_{58}$). Utilizou-se uma massa de em forma de cruz, aplicando-se o mesmo torque em cada parafuso. Com o reator fechado, inicia-se, então, o procedimento de retirada de O_2 do sistema reacional, através do escoamento de He, em 150g de $C_{28}H_{58}$ em todos os experimentos. Com o reator fechado, inicia-se, então, o procedimento de retirada de O_2 do sistema reacional, através do escoamento de He, em pressão ambiente. Uma vazão de He em torno de 100 mL/min é inicialmente ajustada pelo by-pass do reator e do condensador, utilizando-se um bolhômetro. Com a vazão ajustada, passa-se He pelo condensador e depois, pelo reator. Em ambas etapas, comparam-se as vazões, para se He pelo condensador e depois, pelo reator. Em ambas etapas, comparam-se as vazões, para

verificação de possíveis vazamentos. Durante este processo, o sinal de O_2 é acompanhado por cromatografia gasosa, utilizando o detector de condutividade térmica.

Com a certeza de que oxigênio não está presente no sistema reacional, segue-se para a etapa de transferência do catalisador do reator de leito fixo para o reator de leito de lama, através do tubo flexível (6), esquematizado na Figura 29.

Após esta etapa, inicia-se a pressurização do sistema reacional: inicialmente, a válvula reguladora de pressão, V1, é aliviada e as válvulas abre-fecha são manipuladas de forma a desviar o fluxo de gás do reator e do condensador. Então, a válvula micrométrica é fechada completamente e ajusta-se a pressão, pela válvula V1, até um valor suficientemente inferior à pressão requerida, para compensar, posteriormente, o efeito da temperatura na pressão durante a etapa de aquecimento do reator. Com o by-pass pressurizado, a válvula V4 é aberta de forma a pressurizar o reator. Fecha-se a válvula V3 e inicia-se o aquecimento do reator a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura inicial de 70°C até a temperatura desejada ($180 - 220^\circ\text{C}$). O valor da pressão atingida na temperatura final é registrado. Fecha-se a válvula V4 e o cilindro de He. O cilindro da mistura reacional é aberto e selecionado no painel de controle (4). A válvula V3 é re-aberta e a válvula reguladora de pressão, V1, é ajustada de forma a se obter os valores da pressão final de reação (10, 20 ou 28bar). Nesta etapa, deve-se sempre observar se a pressão dentro do reator não está maior que a pressão na tubulação, para evitar o entupimento da tubulação pelo solvente. Com o sistema reacional na pressão desejada, a válvula micrométrica (11) é ajustada, de forma a atingir o valor requerido da vazão volumétrica inicial da carga reacional (18 – 65mL/min). As válvulas V5, V6 e V7 são manipuladas de forma que a mistura reacional passe pelo condensador. A vazão inicial é avaliada para detecção de possíveis vazamentos no condensador.

A partir daí, iniciam-se injeções no cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo GC17A (13 – ver Figura 29), equipado com a coluna capilar VARIAN CP-PoraBOND (50m x 0,32mm) e com dois detectores em série: Detector de Condutividade Térmica (TCD) seguido pelo Detector de Ionização de Chama (FID), até obtermos áreas iguais de CO e H_2 , de modo a termos a certeza da estabilidade da carga reacional.

Realizadas estas injeções, a reação de SFT é iniciada direcionando o fluxo da mistura reacional passando pelo reator, fechando-se a válvula V3, abrindo-se a válvula V4 e finalmente, abrindo-se a válvula V2.

Injeções periódicas dos produtos reacionais, não retidos no condensador, são realizadas no mesmo cromatógrafo até que o estado estacionário seja alcançado. Através destes cromatogramas e com as injeções da carga reacional, os dados de conversão e

seletividades de metano, de CO₂, de C₂ – C₄ e de C₅⁺ são calculados. Tais resultados são obtidos usando os fatores de resposta destes compostos, relacionando áreas cromatográficas com quantidades molares, calculados através de duas misturas gasosas padrão e da própria carga reacional, representadas nas Tabelas 9, 10 e 11, respectivamente. Com o número de mols injetado de cada componente destas misturas (Calculados pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong – Item 3.3) e com as áreas cromatográficas obtidas nas injeções 1, 2 e 3, pôde-se realizar uma regressão linear para cada composto e obter uma reta relacionando o número de mols dos componentes com as áreas dos cromatogramas.

Tabela 9 – Calibração pelo Padrão Gasoso SUPELCO
 Calibração Padrão Gasoso SUPELCO: $T_{v\acute{a}lv.inj.} = 270^{\circ}C$; P_{amb}

% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
2,530	6,69	N ₂	Volume Total:	Volume Total:	Volume Total:
88,633	7,60	CH ₄	0,30 mL	0,30 mL	0,30 mL
3,000	8,48	CO ₂	Razão de Split:	Razão de Split:	Razão de Split:
3,550	15,32	C ₂ H ₆	1/20	1/10	1/5
1,000	21,68	C ₃ H ₈	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:
0,405	24,42	i-C ₄ H ₁₀	0,014286 mL	0,027272 mL	0,050000 mL
0,405	25,08	n-C ₄ H ₁₀	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):
0,103	27,75	Neo-C ₅ H ₁₂	0,32050 μ moles	0,61184 μ moles	1,1217 μ moles
0,151	30,11	i-C ₅ H ₁₂	Coluna Cromatográfica Utilizada: VARIAN CP PoraBOND - Q		
0,152	31,28	n-C ₅ H ₁₂			
0,051	37,59	n-C ₆ H ₁₄			
0,020	44,93	n-C ₇ H ₁₆			
100,000					

Tabela 10 – Calibração pelo Padrão Gasoso WHITE – MARTINS
 Calibração Padrão Gasoso WHITE - MARTINS: $T_{v\acute{a}lv.inj.} = 270^{\circ}C$; P_{amb}

% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
4,152		He	Volume Total:	Volume Total:	Volume Total:
13,950	6,62	H ₂	0,30 mL	0,30 mL	0,30 mL
61,674 (14,8%CO)	6,80	CO/Ar	Razão de Split:	Razão de Split:	Razão de Split:
4,091	7,69	CH ₄	1/20	1/10	1/5
4,100	11,84	C ₂ H ₂	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:
3,967	12,24	C ₂ H ₄	0,014286 mL	0,027272 mL	0,050000 mL
4,021	15,42	C ₂ H ₆	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):
4,045	21,24	C ₃ H ₆	0,32045 μ moles	0,61173 μ moles	1,1215 μ moles
100,000			Coluna Cromatográfica Utilizada: VARIAN CP PoraBOND - Q		

Tabela 11 – Calibração pela Carga de Alimentação
 Calibração Carga de Alimentação: $T_{v\grave{a}lv.inj.} = 270^{\circ}C$; P_{amb}

% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
4,030		He	Volume	Volume	Volume
64,110	6,63	H ₂	Total:	Total:	Total:
31,860	6,82	CO	0,30 mL	0,30 mL	0,30 mL
100,000			Razão de Split:	Razão de Split:	Razão de Split:
			1/20	1/10	1/5
			Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:
			0,014286 mL	0,027272 mL	0,050000 mL
			Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):
			0,32041 μ moles	0,61166 μ moles	1,1214 μ moles

Coluna Cromatográfica: VARIAN CP
PoraBOND - Q

A partir do momento em que o sistema reacional atinge regime permanente (conversões de CO e de H₂ constantes), procede-se a análise dos produtos pesados (C₅⁺). Para isto, o condensador (12 – Ver Figura 29) é desviado, de forma a permitir o escoamento de todas as moléculas do efluente gasoso. Após 30 minutos de escoamento, realiza-se a amostragem e análise deste efluente, mediante injeção no mesmo cromatógrafo descrito anteriormente, mas agora, equipado com a coluna capilar J & W Scientific DB-1 (60m x 0,25mm), utilizando apenas o FID. As frações molares deste efluente e, conseqüentemente, as seletividades das moléculas contendo cinco ou mais carbonos na cadeia foram calculadas utilizando os fatores de resposta destes compostos, relacionando áreas cromatográficas com quantidades molares, obtidos através dos padrões líquidos SUPELCO: PIANO (C₅ – C₁₅) e ASTM D5442 (C₁₂ – C₆₀), adquiridos da empresa *Sigma-Aldrich*, representados nas Tabelas 13, 14, 15, 16, 17 e 18, respectivamente. Estes padrões foram injetados através do auto-injetor de líquidos Shimadzu, modelo AOC20i, acoplado ao cromatógrafo gasoso conforme mostra a Figura 29. De maneira análoga à calibração dos compostos leves, obtém-se o número de mols injetado de cada componente destes padrões (Calculados pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong – Item 3.3) e com as áreas cromatográficas obtidas nas injeções 1, 2 e 3, realiza-se uma regressão linear para cada composto, obtendo uma reta que relaciona o número de mols dos componentes com as áreas cromatográficas.

A Tabela 12 representa as colunas capilares e as condições cromatográficas utilizadas nas calibrações e nas análises de compostos leves (Coluna VARIAN CP-

PoraBOND Q) e de compostos com mais de cinco carbonos na cadeia (Coluna J & W Scientific DB-1).

Tabela 12 – Colunas capilares e condições cromatográficas utilizadas

Condições:	Colunas: VARIAN CP-PoraBOND Q	J & W Scientific DB-1
Dimensões ¹ (L X D)	50m X 0,32mm	60m X 0,25mm
Gás de Arraste e Vazão na Coluna	He, 3mL/min	He, 1mL/min
Detector e Temperatura	TCD ³ e FID ² em série a 250°C	FID: 340°C
Temperatura do Injetor	250°C	275°C
Razão de Split	Análises = 1:5 Calibrações = 1:5, 1:10, 1:20	1:100
Programa de Temperatura	T _{inicial} : 30°C – 16 min Rampa 1: 60°C/min até 150°C 150°C por 14min Rampa 2: 25°C/min até 200°C 200°C por 16min	T _{inicial} : 30°C – 10 min Rampa 1: 3°C/min até 325°C 325°C por 142min
Volume de Amostra Injetada	V _{loop} = 0,30 mL	Análises: V _{loop} = 0,30 mL Calibrações: V _{seringa} = 0,10; 0,20 e 0,30 µL

1: L = Comprimento da Coluna, D = Diâmetro da Coluna
2: FID = Detector de Ionização de Chama
3: TCD = Detector de Condutividade Térmica

Tabela 13 – Calibração pelo Padrão PIANO-Parafinas

Calibração Parafinas: T_{válv.inj.} = 270°C; P_{amb}

% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
13,433	6,59	n-C ₅	Volume Líquido na Seringa:	Volume Líquido na Seringa:	Volume Líquido na Seringa:
12,517	9,02	n-C ₆	0,10 µL	0,20 µL	0,30 µL
10,969	14,54	n-C ₇	Volume Gasoso:	Volume Gasoso:	Volume Gasoso:
10,182	21,66	n-C ₈	24,026 µL	48,052 µL	72,078 µL
9,249	28,45	n-C ₉	Razão de Split:	Razão de Split:	Razão de Split:
8,444	34,51	n-C ₁₀	1/100	1/100	1/100
9,208	39,99	n-C ₁₁	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:
7,230	45,00	n-C ₁₂	0,2379 µL	0,4758 µL	0,7136 µL
6,545	49,68	n-C ₁₃	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):
6,342	54,06	n-C ₁₄	0,005458 µmoles	0,010916 µmoles	0,016372 µmoles
5,881	58,19	n-C ₁₅	Coluna Cromatográfica: J & W Scientific DB-1		
100,000					

Tabela 14 – Calibração pelo Padrão PIANO-Isoparafinas

Calibração Isoparafinas: $T_{válv.inj.} = 270^{\circ}C$; P_{amb}

% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
2,217	6,27	Isopentano	Volume Líquido na Seringa:	Volume Líquido na Seringa:	Volume Líquido na Seringa:
2,070	7,88	2,3-Dimetilbutano	0,10 μ L	0,20 μ L	0,30 μ L
2,132	8,00	2-Metilpentano	Volume Gasoso:	Volume Gasoso:	Volume Gasoso:
2,172	8,41	3-Metilpentano	26,497 μ L	52,994 μ L	79,491 μ L
1,906	10,03	2,2-Dimetilpentano	Razão de Split:	Razão de Split:	Razão de Split:
3,746	10,34	2,4-Dimetilpentano	1/100	1/100	1/100
4,108	10,57	2,2,3-Trimetilbutano	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:
2,006	11,60	3,3-Dimetilpentano	0,2623 μ L	0,5247 μ L	0,7870 μ L
3,463	12,40	2-Metilhexano	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):
1,859	12,46	2,3-Dimetilpentano	0,005982 μ moles	0,011966 μ moles	0,017948 μ moles
1,971	12,91	3-Metilhexano			
1,808	13,53	3-Etilpentano			
3,096	15,99	2,2-Dimetilhexano			
3,331	16,73	2,5-Dimetilhexano			
1,872	16,73	2,2,3-Trimetilpentano			
1,822	16,83	2,4-Dimetilhexano			
1,876	18,69	2,3-Dimetilhexano			
4,863	19,20	2-Metilheptano			
3,077	19,29	4-Metilheptano			
5,268	19,73	3-Metilheptano			
0,746	19,73	3-Etilhexano			
4,813	24,19	2,5-Dimetilheptano			
0,865	24,19	3,5-Dimetilheptano			
1,701	24,27	3,3-Dimetilheptano			
0,865	24,27	3,5-Dimetilheptano			
1,534	25,50	2,3-Dimetilheptano			
1,607	25,64	3,4-Dimetilheptano			
1,818	25,69	3,4-Dimetilheptano			
3,145	26,15	2-Metiloctano			
5,140	26,60	3-Metiloctano			
3,572	26,65	3,3-Dietilpentano			
3,054	29,57	2,2-Dimetiloctano			
3,109	30,62	3,3-Dimetiloctano			
3,012	31,79	2,3-Dimetiloctano			
3,091	32,41	2-Metilnonano			
2,592	32,60	3-Etiloctano			
4,673	32,81	3-Metilnonano			
100,000					

Coluna Cromatográfica: J & W Scientific DB-1

Tabela 15 – Calibração pelo Padrão PIANO-Aromáticos

Calibração Aromáticos: $T_{v\acute{a}lv.inj.} = 270^{\circ}C$; P_{amb}					
% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
10,956	11,30	Benzeno	Volume Líquido na Seringa:	Volume Líquido na Seringa:	Volume Líquido na Seringa:
5,872	18,10	Tolueno	0,10 μ L	0,20 μ L	0,30 μ L
7,699	24,76	Etilbenzeno	Volume Gasoso:	Volume Gasoso:	Volume Gasoso:
2,544	25,36	m-Xileno	31,774 μ L	63,548 μ L	95,322 μ L
5,081	25,42	p-Xileno	Razão de Split:	Razão de Split:	Razão de Split:
2,528	26,77	o-Xileno	1/100	1/100	1/100
2,186	28,93	Cumeno	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:	Volume Injetado na Coluna:
4,458	30,78	n-Propilbenzeno	0,3146 μ L	0,6292 μ L	0,9438 μ L
2,225	31,24	1-Metil-3-Etilbenzeno	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):	Total de Moles Injetados (SRK):
2,174	31,37	1-Metil-4-Etilbenzeno	0,007199 μ moles	0,014398 μ moles	0,021597 μ moles
1,080	31,71	1,3,5-Trimetilbenzeno			
2,243	32,26	1-Metil-2-Etilbenzeno			
2,238	33,17	1,2,4-Trimetilbenzeno			
4,000	33,17	terc-Butilbenzeno			
3,920	34,09	iso-Butilbenzeno			
1,974	34,23	sec-Butilbenzeno			
1,001	34,84	m-Cumeno			
1,964	35,02	p-Cumeno			
1,008	35,72	o-Cumeno			
1,445	36,49	n-Butilbenzeno			
1,969	36,77	1-Metil-3-n-Propilbenzeno			
1,853	36,77	1-Metil-4-n-Propilbenzeno			
0,996	36,89	5-Etil-mXileno			
1,026	36,98	1,2-Dietilbenzeno			
1,993	37,32	1-Metil-2-n-Propilbenzeno			
1,978	37,89	2-Etil-pXileno			
3,946	38,33	4-Etil-oXileno			
1,016	38,60	2-Etil-mXileno			
2,303	39,34	3-Etil-oXileno			
0,403	39,97	1,2,4,5-Tetrametilbenzeno			
1,746	40,12	2-Metil-butilbenzeno			
3,603	42,12	n-Pentilbenzeno			
1,615	43,17	t-1-Butil-3,5-Dimetilbenzeno			
1,660	43,35	t-1-Butil-4-Etilbenzeno			
3,134	45,30	1,3,5-Trietilbenzeno			
0,849	46,11	1,2,4-Trietilbenzeno			
3,313	47,14	n-Hexilbenzeno			
100,00					

Coluna Cromatográfica: J & W Scientific DB-1

Tabela 16 – Calibração pelo Padrão PIANO-Naftênicos

Calibração Naftênicos: $T_{válv.inj.} = 270^{\circ}C$; P_{amb}

% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
			Volume Líquido na Seringa:	Volume Líquido na Seringa:	Volume Líquido na Seringa:
5,972	7,82	Ciclopentano	0,10 μ L	0,20 μ L	0,30 μ L
7,598	10,11	Metilciclopentano			
7,847	11,77	Ciclohexano			
0,604	12,54	1,1-Dimetilciclopentano	Volume Gasoso: 31,677 μ L	Volume Gasoso: 63,354 μ L	Volume Gasoso: 95,030 μ L
0,890	13,21	cis-1,3-Dimetilciclopentano			
5,640	13,41	trans-1,3-Dimetilciclopentano			
4,341	13,58	trans-1,2-Dimetilciclopentano	Razão de Split: 1/100	Razão de Split: 1/100	Razão de Split: 1/100
6,723	15,69	Metilciclohexano			
4,359	16,51	Etilciclopentano			
1,423	17,12	ctc-1,2,4-Trimetilciclopentano	Volume Injetado na Coluna: 0,3136 μ L	Volume Injetado na Coluna: 0,6273 μ L	Volume Injetado na Coluna: 0,9409 μ L
1,760	17,63	ctc-1,2,3-Trimetilciclopentano			
3,562	19,75	ccc-1,2,4-Trimetilciclopentano			
3,674	19,82	trans-1,4-Dimetilciclohexano			
2,100	20,81	1-Etil-1-Metilciclopentano	Total de Moles Injetados (SRK): 0,007138 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,014277 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,021415 μ moles
1,821	20,99	trans-1,2-Dimetilciclohexano			
0,766	21,36	ccc-1,2,3-Trimetilciclopentano			
4,050	22,01	Isopropilciclopentano			
3,987	23,12	cis-1,2-Dimetilciclohexano			
2,113	23,51	n-Propilciclopentano			
1,982	23,51	ccc-1,3,5-Trimetilciclohexano			
3,280	24,03	1,1,4-Trimetilciclohexano			
1,946	24,88	ctt-1,2,4-Trimetilciclohexano			
1,066	26,35	ctc-1,2,4-Trimetilciclohexano			
2,131	26,78	1,1,2-Trimetilciclohexano			
3,057	27,70	Isobutilciclopentano			
5,139	29,29	Isopropilciclohexano			
3,307	30,23	n-Butilciclopentano			
4,373	33,44	Isobutilciclohexano			
2,879	34,03	t-1-Metil-2-Propilciclohexano			
1,608	42,30	t-1-Metil-2-(4MP)ciclopentano			
100,00					

Coluna Cromatográfica: J & W Scientific DB-1

Tabela 17 – Calibração pelo Padrão PIANO-Olefinas

Calibração Olefinas: $T_{válv.inj.} = 270^{\circ}C; P_{amb}$

% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
3,225	6,09	3-Metil-1-Buteno	Volume Líquido na Seringa: 0,10 μ L	Volume Líquido na Seringa: 0,20 μ L	Volume Líquido na Seringa: 0,30 μ L
5,792	6,44	1-Penteno			
1,821	6,52	2-Metil-1-Buteno	Volume Gasoso: 31,286 μ L	Volume Gasoso: 62,571 μ L	Volume Gasoso: 93,857 μ L
2,856	6,66	2-Metil-1,3-Butadieno			
1,542	6,70	trans-2-Penteno			
2,175	6,82	cis-2-Penteno	Razão de Split: 1/100	Razão de Split: 1/100	Razão de Split: 1/100
4,059	7,65	4-Metilpenteno-1			
8,338	8,61	1-Hexeno	Volume Injetado na Coluna: 0,3098 μ L	Volume Injetado na Coluna: 0,6195 μ L	Volume Injetado na Coluna: 0,9293 μ L
1,069	9,18	trans-2-Hexeno			
4,500	9,28	2-Metilpenteno-2			
4,445	9,57	cis-2-Hexeno	Total de Moles Injetados (SRK): 0,007036 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,014070 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,021105 μ moles
7,711	13,77	1-Hepteno			
3,880	14,39	trans-3-Hepteno	Total de Moles Injetados (SRK): 0,007036 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,014070 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,021105 μ moles
3,951	14,58	cis-3-Hepteno			
3,942	14,85	trans-2-Hepteno			
6,225	15,39	cis-2-Hepteno	Total de Moles Injetados (SRK): 0,007036 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,014070 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,021105 μ moles
7,127	20,82	1-Octeno			
1,777	21,86	trans-2-Octeno			
3,618	22,43	cis-2-Octeno	Total de Moles Injetados (SRK): 0,007036 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,014070 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,021105 μ moles
6,286	27,69	1-Noneno			
1,618	28,16	trans-3-Noneno			
3,230	28,22	cis-3-Noneno	Total de Moles Injetados (SRK): 0,007036 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,014070 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,021105 μ moles
1,598	28,58	trans-2-Noneno			
3,228	29,09	cis-2-Noneno			
5,990	33,83	1-Deceno	Total de Moles Injetados (SRK): 0,007036 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,014070 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,021105 μ moles
100,00					

Coluna Cromatográfica: J & W Scientific DB-1

Tabela 18 – Calibração pelo Padrão ASTMD5442

Calibração $C_{12} - C_{60}$: $T_{válv.inj.} = 270^{\circ}C; P_{amb}$

% Molar	Tempo de Retenção (min)	Componente	Injeção 1	Injeção 2	Injeção 3
97,818		Ciclohexano	Volume Líquido na Seringa: 0,10 μ L	Volume Líquido na Seringa: 0,20 μ L	Volume Líquido na Seringa: 0,30 μ L
0,272	44,96	n-C12			
0,234	54,01	n-C14	Razão de Split: 1/100	Razão de Split: 1/100	Razão de Split: 1/100
0,205	62,04	n-C16			
0,183	69,25	n-C18			
0,165	75,79	n-C20	Total de Moles Injetados (SRK): 0,008669 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,017337 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,026006 μ moles
0,149	81,76	n-C22			
0,137	87,26	n-C24			
0,128	92,35	n-C26	Total de Moles Injetados (SRK): 0,008669 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,017337 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,026006 μ moles
0,118	97,08	n-C28			
0,110	101,50	n-C30			
0,107	105,64	n-C32	Total de Moles Injetados (SRK): 0,008669 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,017337 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,026006 μ moles
0,094	114,10	n-C36			
0,083	127,43	n-C40			
0,075	140,08	n-C44	Total de Moles Injetados (SRK): 0,008669 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,017337 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,026006 μ moles
0,067	152,22	n-C50			
0,057	238,08	n-C60			
100,000			Total de Moles Injetados (SRK): 0,008669 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,017337 μ moles	Total de Moles Injetados (SRK): 0,026006 μ moles

Coluna Cromatográfica: J & W Scientific DB-1

É importante salientar que análises on-line de cromatografia gasosa em colunas simples, com a ausência de condensadores, são mais vantajosas em comparação à análises em que são utilizados vários trapes para acúmulo de produtos durante a SFT. Na maioria dos estudos, as análises dos produtos da SFT são realizadas da seguinte maneira: os reagentes (CO e H_2) e produtos não-condensáveis (CO_2 e hidrocarbonetos $\text{C}_1 - \text{C}_4$) são analisados on-line, e os produtos condensáveis (H_2O e hidrocarbonetos C_5^+) são coletados em vários trapes, pesados, separados em duas fases e analisados off-line. As desvantagens desta aproximação são muitas, como por exemplo: (1) Dificuldade de Quantificação: os componentes aparecem em mais fases e amostras; (2) Os Reatores devem operar a altas conversões ou com elevadas cargas de catalisadores para o acúmulo de condensados; (3) Longos tempos de análise. Ao contrário, análise on-line de todos produtos é rápida e precisa, de forma que é o método recomendável. Além disso, as calibrações realizadas, distintas para cada componente presente nas misturas padrões analisadas, permitem uma avaliação quantitativa mais completa da distribuição de produtos formados, bem como, do consumo de gás de síntese. Portanto, deve-se destacar a metodologia experimental adotada, com a injeção direta de todo efluente gasoso do reator de leito de lama.

3.3 – CÁLCULO DAS FRAÇÕES MOLARES DA LAMA REACIONAL E DA DISTRIBUIÇÃO TOTAL DE HIDROCARBONETOS

Para se determinar a distribuição total de hidrocarbonetos relacionou-se a composição da corrente gasosa com a composição da lama dentro do reator, através de equações que representam apropriadamente o equilíbrio líquido – vapor (ELV) deste sistema:

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L \quad (3-2)$$

em que \hat{f}_i^G é a fugacidade do componente i na mistura gasosa que deixa o reator e \hat{f}_i^L é a fugacidade do componente i na mistura líquida dentro do reator. Pela alta não idealidade destas misturas reacionais (gás e lama) assumiu-se a relação assimétrica $\gamma - \phi$ para o equilíbrio líquido – vapor, representada na equação 3-3, para o cálculo destas fugacidades:

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^G \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^L \quad (3-3)$$

em que y_i e $\hat{\phi}_i^G$ são, respectivamente, a fração molar e o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura gasosa que deixa o reator, P é a pressão total, x_i e γ_i são, respectivamente, a fração molar e o coeficiente de atividade do componente i na mistura líquida dentro do reator e f_i^L é a fugacidade do componente i como hipotético líquido puro nas condições de temperatura e pressão reacional.

De acordo com a equação 3-3 a constante de equilíbrio líquido – vapor será:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot f_i^L}{\hat{\phi}_i^G \cdot P} = \frac{\gamma_i \cdot \phi_{i,L}^o}{\hat{\phi}_i^G} \quad (3-4)$$

em que $\phi_{i,L}^o$ é o coeficiente de fugacidade do componente i como hipotético líquido puro nas condições de temperatura e pressão reacional, dado por $\phi_{i,L}^o = f_i^L / P$.

Tanto o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura gasosa quanto o coeficiente de fugacidade como líquido hipotético foram calculados pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK), através da combinação algébrica desta equação de estado com as seguintes expressões termodinâmicas:

$$\phi_{i,L}^o = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (3-5)$$

$$\hat{\phi}_i^G = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z_V \right\} \quad (3-6)$$

em que T é a temperatura do sistema reacional, R a constante dos gases, v o volume molar de i como líquido, P a pressão do sistema, n_i o número de moles de i na mistura gasosa e Z_V o fator de compressibilidade da mistura gasosa.

Este procedimento algébrico leva às seguintes expressões para os coeficientes de fugacidade da equação 3-4:

$$\phi_{i,L}^o = \exp \left[Z_L - 1 - \ln(Z_L - B_i) - \frac{A_i}{B_i} \ln \left(\frac{Z_L + B_i}{Z_L} \right) \right] \quad (3-7)$$

$$\hat{\phi}_i^G = \exp \left\{ (Z_V - 1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z_V - B) - \frac{A}{B} \left[\frac{2A_i^{0.5}}{A^{0.5}} \frac{B_i}{B} \right] \ln \left(\frac{Z_V + B}{Z_V} \right) \right\} \quad (3-8)$$

em que,

$$A_i = 0.42747 \cdot a_i \frac{P_r}{T_r^2}$$

$$a_i = \left[1 + m_i (1 - T_r^{0.5}) \right]^2$$

e

$$m_i = 0.480 + 1.574 \cdot w_i + 0.176 \cdot w_i^2$$

$$B_i = 0.08664 \cdot \frac{P_r}{T_r}$$

$$A = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j A_{ij} \quad \text{e} \quad B = \sum_{i=1}^c y_i B_i$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) (A_i A_j)^{1/2}$$

k_{ij} = Parâmetro de interação binária entre o componente i e o componente j .

Z_V corresponde ao fator de compressibilidade da mistura gasosa, representado pela maior raiz da equação de estado cúbica de SRK para misturas:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (3-9)$$

e Z_L representa o fator de compressibilidade do líquido hipotético, dado pela menor raiz da equação de estado cúbica de SRK para componentes puros:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A_i - B_i - B_i^2) - A_i B_i = 0 \quad (3-10)$$

Em que,

$$Z = \frac{P \cdot V_T^G}{N_T^G \cdot RT} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{P \cdot V_i^L}{n_i^L \cdot RT}, \text{ respectivamente.}$$

Para representar as não idealidades da mistura líquida reacional utilizou-se o modelo de atividade representado pela equação NRTL (Non-Random-Two-Liquid). Esta equação

contém cinco parâmetros ajustáveis, dependentes e independentes da Temperatura, determinados a partir de ajustes à dados experimentais por pares binários de componentes. Os parâmetros utilizados foram obtidos a partir do software HYSYS – Hyprotech [61]. A equação NRTL possui a seguinte forma:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} \tau_{ki} x_k G_{ki}}{\sum_{k=1}^{k=n} x_k G_{ki}} + \sum_{k=1}^{k=n} \frac{x_k G_{ik}}{\sum_{j=1}^{j=n} x_j G_{jk}} \left(\tau_{ik} \frac{\sum_{m=1}^{m=n} \tau_{mk} x_m G_{mk}}{\sum_{w=1}^{w=n} x_w G_{wk}} \right) \quad (3-11)$$

Em que:

γ_i = Coeficiente de atividade do componente i na mistura líquida dentro do reator.

$$G_{ij} = \exp[-\tau_{ij} \alpha_{ij}]$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}$$

n = Número total de componentes na mistura líquida dentro do reator.

a_{ij} = Parâmetro de energia independente da temperatura entre os componentes i e j .

b_{ij} = Parâmetro de energia dependente da temperatura entre os componentes i e j .

α_{ij} = Constante NRTL para interação binária (Obs.: $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ para todos binários).

Para os componentes supercríticos (temperatura crítica abaixo da temperatura reacional) utilizou-se a lei de Henry para a fase líquida, devido à baixa solubilidade destes componentes na lama. Desta forma, considera-se, para estes compostos, o coeficiente de atividade à diluição infinita, gerando, a partir da equação 3-2, a seguinte relação de equilíbrio líquido – vapor (equação 3-15):

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L \quad (3-2)$$

em que as fugacidades parciais molares serão dadas por:

$$\hat{f}_i^G = y_i \cdot \hat{\phi}_i^G \cdot P \quad (3-12)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i \cdot \gamma_i^\infty \cdot f_i^L \quad (3-13)$$

A constante de Henry do soluto i em determinado solvente j , por definição, é representada por:

$$H_{i,j} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i^L}{x_i} = \gamma_i^\infty \cdot f_i^L \quad (3-14)$$

Assim, a relação de equilíbrio líquido – vapor para os solutos supercríticos será representada por:

(3-15)

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^G \cdot P = x_i \cdot H_{i,j}$$

em que o coeficiente de fugacidade parcial molar do componente i na mistura gasosa foi, também, determinado pela equação 3-8.

Uma equação para a constante de Henry dependente da temperatura foi utilizada para modelar as interações entre solutos supercríticos e a lama solvente:

$$\ln H_{i,j} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad (3-16)$$

em que i representa o soluto supercrítico, j a lama solvente, T a temperatura reacional em K , $H_{i,j}$ é a constante de Henry entre i e j em unidades de pressão e A , B , C e D são os coeficientes de interação entre i e j . Utilizou-se neste trabalho o solvente octacosano ($C_{28}H_{58}$) e as constantes de interação (A , B , C e D), entre soluto e solvente, foram consideradas referentes a este solvente puro. Esta expressão juntamente com as respectivas constantes (A , B , C e D) foram obtidas de acordo com o software HYSYS – Hyprotech [61].

Com a composição inicial do efluente gasoso, isento de água, com a temperatura e a pressão de reação, com a vazão volumétrica deste efluente e com a quantidade de solvente $C_{28}H_{58}$ inserido no reator, calcula-se por ELV a composição inicial da lama e, por consequência, da mistura total de produtos da reação. Com esta composição determinada, avaliou-se a quantidade de água formada, de acordo com as reações de hidrogenação de CO às quantidades de produtos hidrocarbonetos formados na mistura total. Portanto, a quantidade total de água na mistura reacional (lama + vapor) foi determinada por simples análise estequiométrica das reações de formação dos hidrocarbonetos gerados na SFT.

Agora, com as quantidades molares da mistura total de produtos definidas, incluindo a água, com a pressão e temperatura de reação e com a vazão do efluente gasoso, recalcula-se o ELV, novamente pelas equações 3-3 à 3-16, determinando-se, então, as pressões parciais dos reagentes CO e H_2 e da água no efluente gasoso, além da distribuição total dos hidrocarbonetos formados.

3.4 – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PROBABILIDADE DE CRESCIMENTO DA CADEIA CARBÔNICA DO MODELO DE DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DE ANDERSON – SCHULZ – FLORY (ASF)

Se a cadeia carbônica é formada pela inserção ou adição de intermediários C_1 com probabilidades constantes de crescimento, então, a distribuição dos produtos da SFT será dada pela distribuição padrão de ASF ([30], [31]). Pelo modelo de distribuição de produtos de ASF, a distribuição de hidrocarbonetos pode ser descrita pela Equação 3-17:

(3-17)

$$m_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}$$

em que, m_n representa a fração mássica dos hidrocarbonetos com n carbonos na cadeia dividida pelo número de carbonos desta cadeia, n . O fator α representa a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, independente de n , sendo definido de acordo com a equação 3-18.

(3-18)

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t}$$

Em que R_p e R_t são as taxas de propagação e terminação, respectivamente.

Calculou-se este fator para a mistura gasosa de produtos e para toda mistura reacional (efluente gasoso mais lama dentro do reator), através das frações mássicas experimentais da fase gasosa e das frações mássicas da mistura total, estimadas por equilíbrio líquido – vapor. Assim, realizou-se uma regressão linear de acordo com a Equação 3-19.

(3-19)

$$\ln(m_n) = \ln(1 - \alpha) + (n - 1) \cdot \ln(\alpha)$$

Um elevado coeficiente de correlação (maior que 0,95) foi obtido para o intervalo de produtos $C_5 - C_{11}$, os quais representam hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Os valores calculados para destes fatores estão mostrados na seção Resultados e Discussões.

3.5 – ESTIMATIVA DO MODELO CINÉTICO

Conforme discutido no Item 2.7.2, o balanço de massa de um reator em leito de lama pode ser modelado conforme um reator CSTR. Desta forma, as taxas experimentais de consumo de CO e de H₂, por massa de catalisador, foram determinadas de acordo com as Equações 3-20 e 3-21.

$$-r_{CO} = \frac{v_0 \cdot C_{CO}^0 \cdot X_{CO}}{W_{cat}} \left[\frac{\text{mols}}{\text{h} \cdot \text{g}_{cat}} \right] \quad (3-20)$$

$$-r_{H_2} = \frac{v_0 \cdot C_{H_2}^0 \cdot X_{H_2}}{W_{cat}} \left[\frac{\text{mols}}{\text{h} \cdot \text{g}_{cat}} \right] \quad (3-21)$$

Em que v_0 representa a vazão volumétrica inicial da carga reacional em L/h, $C_{H_2}^0$ e C_{CO}^0 as concentrações molares iniciais dos reagentes em mols/L, X_{H_2} e X_{CO} as conversões de H₂ e CO, respectivamente e, W_{cat} a massa de catalisador utilizada em gramas.

Verificam-se na literatura diversos modelos cinéticos para a taxa de consumo de gás de síntese ($-r_{CO+H_2}$), em que, para catalisadores de cobalto, destacam-se os modelos de Rautavuoma e Van der Baan [84], Sarup e Wojciechowski [80] e Schulz e van Steen [83], devido estas equações serem derivadas do mecanismo carbeno, a princípio o mecanismo reacional mais plausível para catalisadores a base de cobalto.

Rautavuoma e Van der Baan [84] e Sarup e Wojciechowski [80] modelaram o mecanismo reacional através de modelos cinéticos de Langmuir – Hinshelwood – Hougen – Watson (LHHW), assumindo que a etapa controladora da taxa reacional intrínseca seria a formação do monômero e a reação superficial bimolecular, respectivamente. Já os autores Schulz e van Steen [83] não aplicaram a simplificação de uma etapa controladora para a taxa de reação. Eles se basearam na hipótese do estado pseudo-estacionário para os intermediários intrínsecos do mecanismo reacional carbeno. Todos estes autores consideraram o mecanismo carbeno para o desenvolvimento das expressões cinéticas representadas pelas equações 3-22, 3-23 e 3-24, respectivamente.

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot P_{H_2} P_{CO}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \cdot P_{CO}\right)^3} \quad (3-22)$$

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot P_{H_2} P_{CO}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \cdot P_{CO}\right)^2} \quad (3-23)$$

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot \frac{P_{H_2}^{3/2} P_{CO}}{P_{H_2O}}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^2} \quad (3-24)$$

A taxa experimental de consumo de ambos reagentes ($-r_{CO+H_2}$), utilizada na estimativa dos parâmetros das equações de taxa reacional 3-22, 3-23 e 3-24, foi determinada somando-se os valores obtidos das equações 3-20 e 3-21. Já as pressões parciais de CO, H₂ e H₂O foram calculadas a partir do efluente gasoso que deixa o reator de leito de lama.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – SELETIVIDADE DA SÍNTESE DE FISCHER – TROPSCH

A Tabela 19 mostra as seletividades obtidas e os valores de α , da fase gasosa e da mistura total de produtos, para as diferentes condições experimentais. As seletividades para os produtos com mais de cinco carbonos na cadeia estão mostradas na Figura 31. Um cromatograma típico da análise destes hidrocarbonetos (C_5^+) está representado na Figura 32.

Devido a limitações da unidade experimental da FEQ/UFU, estas condições não foram definidas de acordo com um planejamento experimental, o que é recomendável para uma otimização do número de testes e para uma análise mais compreensiva dos resultados obtidos. Limitações estas que compreendem a ausência de controladores de fluxo para a alimentação gasosa de gás de síntese, a qual foi ajustada manualmente (escala em mL/min) por meio de válvula micrométrica (escala L/h). Sem contar que, esta válvula micrométrica era operada manualmente na temperatura de 250°C (temperatura utilizada para o aquecimento das tubulações da unidade das válvulas V2 e V3 à entrada do cromatógrafo gasoso).

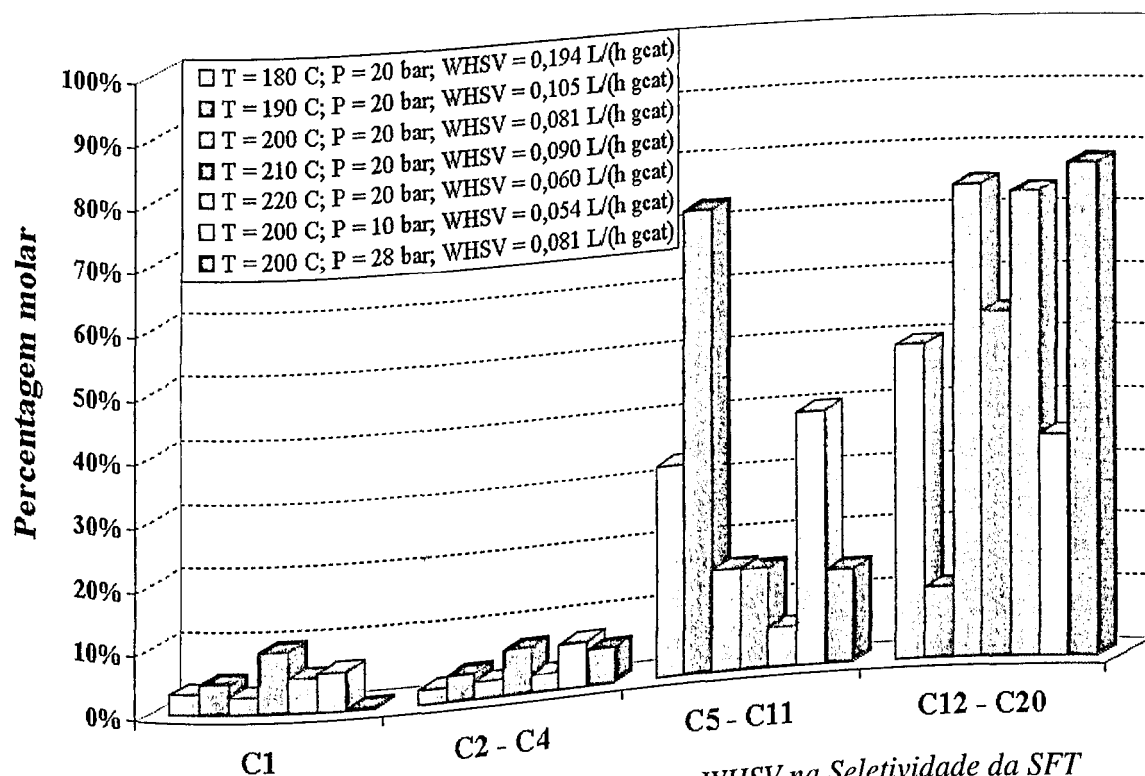


Figura 31 – Efeito da Pressão, Temperatura e WHSV na Seletividade da SFT

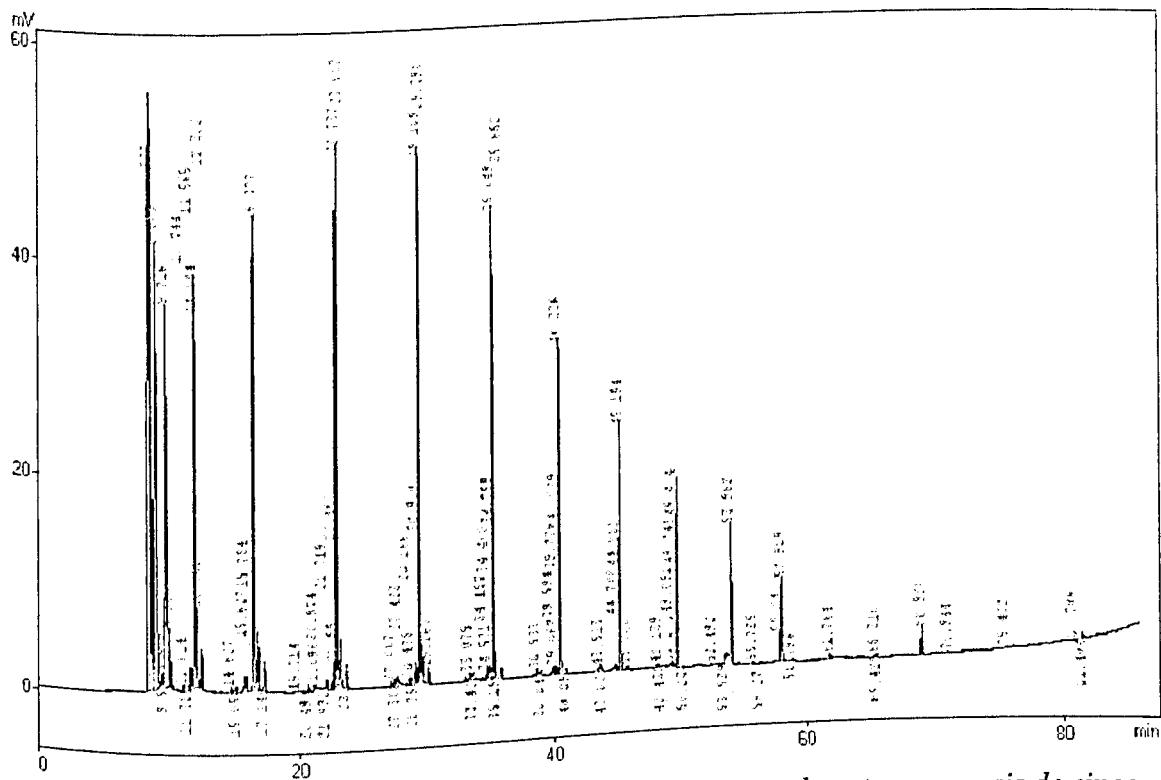


Figura 32 – Cromatograma Típico da Análise dos Hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos na cadeia (C_5^+)

Tabela 19 – Seletividade da Síntese de Fischer – Tropsch em função da Temperatura, da Velocidade Espacial Mássica e da Pressão Reacional

WHSV ($L/g_{cat}/h$)	T ($^{\circ}C$)	P_T (Bar)	S_{CH_4}	S_{CO_2}	$S_{C_2-C_4}$	$S_{C_5^+}$	α_{gas}	α_{total}
0,194	180	20	3,209%	1,772%	2,406%	92,612%	0,75	0,90
0,105	190	20	4,725%	2,897%	4,102%	88,276%	0,74	0,82
0,081	200	20	2,834%	2,736%	2,697%	91,732%	0,92	1,25
0,090	210	20	9,789%	12,065%	7,169%	70,976%	0,87	1,03
0,060	220	20	5,484%	11,038%	2,804%	80,674%	0,93	1,20
0,081	200	28	0,287%	0,236%	5,610%	93,867%	0,95	1,61
0,054	200	10	6,136%	11,014%	7,050%	75,800%	0,83	1,06

Os gráficos semilogarítmicos (w_i/i versus i) das distribuições dos produtos da SFT, em cada condição experimental, estão representados nas Figuras 33 a 39. Um distinção entre os valores do fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α , para a mistura gasosa que deixa o reator de leito de lama e para a mistura total (gás que deixa o reator mais o líquido dentro do reator), calculada por ELV, é observada e uma estimativa destes fatores é

feita para os hidrocarbonetos formados na faixa de gasolina. Portanto os valores de α disponíveis na Tabela 19, foram determinados para esta faixa de produtos.

Pode-se observar que, para o catalisador $10\%Co/Nb_2O_5$, uma distribuição de produtos bastante estreita foi obtida em todas condições experimentais avaliadas. Altas seletividades para gasolina e, principalmente para diesel, foram alcançadas, gerando assim, desvios positivos da distribuição padrão de Anderson-Schulz-Flory (ASF), conforme mostra as Figura 33 a 39. Peluso et al. [19] e Claeys e van Steen [73] obtiveram resultados semelhantes em reatores tipo Berty e em leito de lama, utilizando um catalisador 'eggshell' de Co/Zr e um catalisador de cobalto impregnado, respectivamente. Estes resultados permitem a verificação de ausência de limitações por transferência interna de massa nos experimentos realizados com o catalisador $10\%Co/Nb_2O_5$.

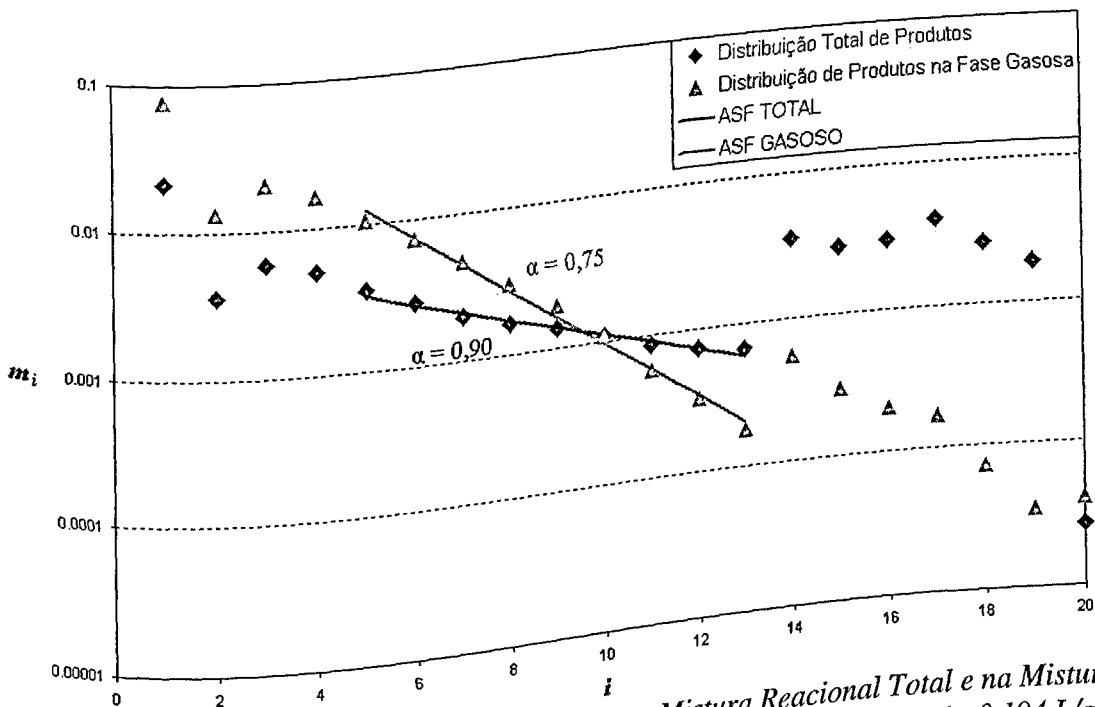


Figura 33 – Distribuição de Produtos da SFT na Mistura Reacional Total e na Mistura Gasosa que deixa o Reator de Leito de Lama: $T = 180^{\circ}C$, $P = 20bar$, $WHSV = 0,194 L/g_{cat}/h$.

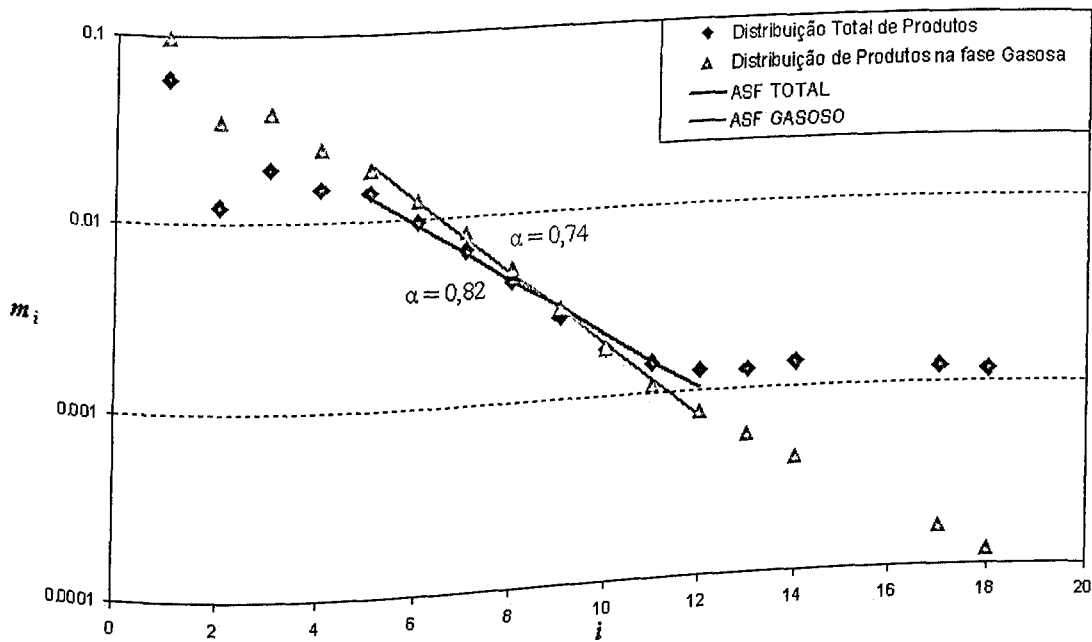


Figura 34 – Distribuição de Produtos da SFT na Mistura Reacional Total e na Mistura Gasosa que deixa o Reator de Leito de Lama: $T = 190^\circ\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $\text{WHSV} = 0,105 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

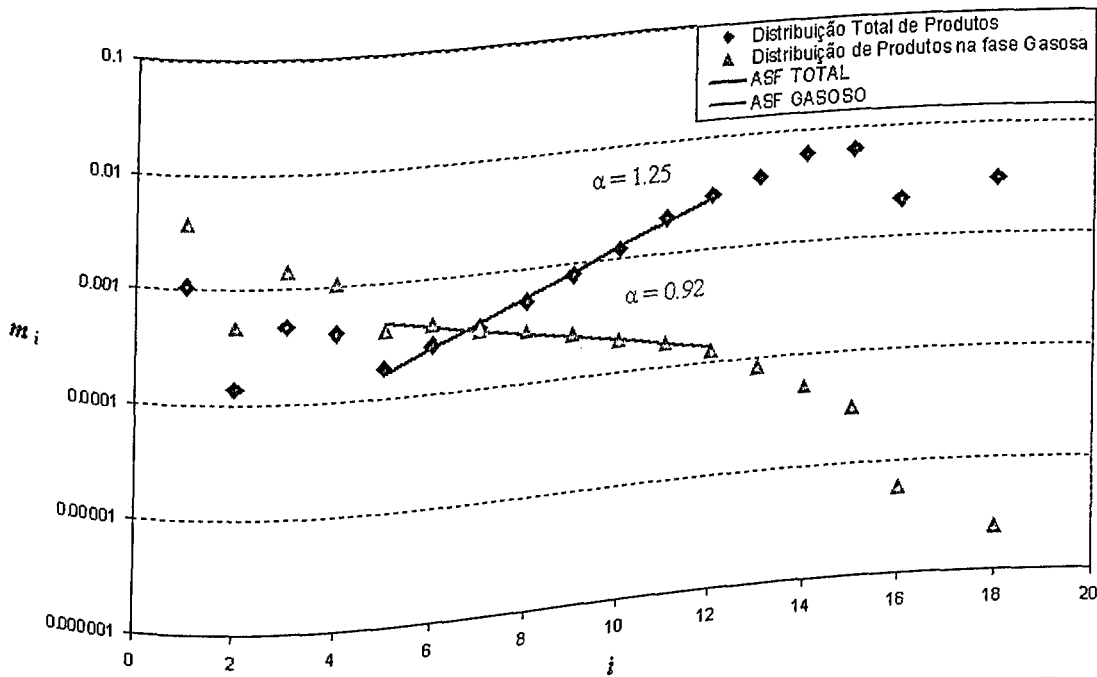


Figura 35 – Distribuição de Produtos da SFT na Mistura Reacional Total e na Mistura Gasosa que deixa o Reator de Leito de Lama: $T = 200^\circ\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $\text{WHSV} = 0,081 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

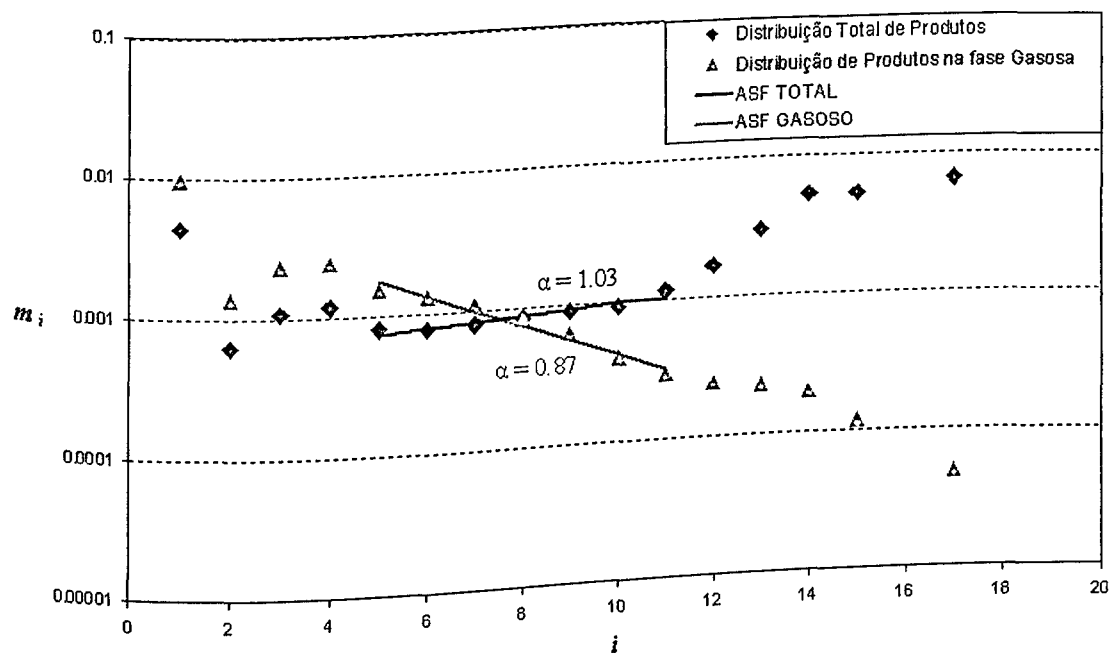


Figura 36 – Distribuição de Produtos da SFT na Mistura Reacional Total e na Mistura Gasosa que deixa o Reator de Leito de Lama: $T = 210^\circ\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $\text{WHSV} = 0,090 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

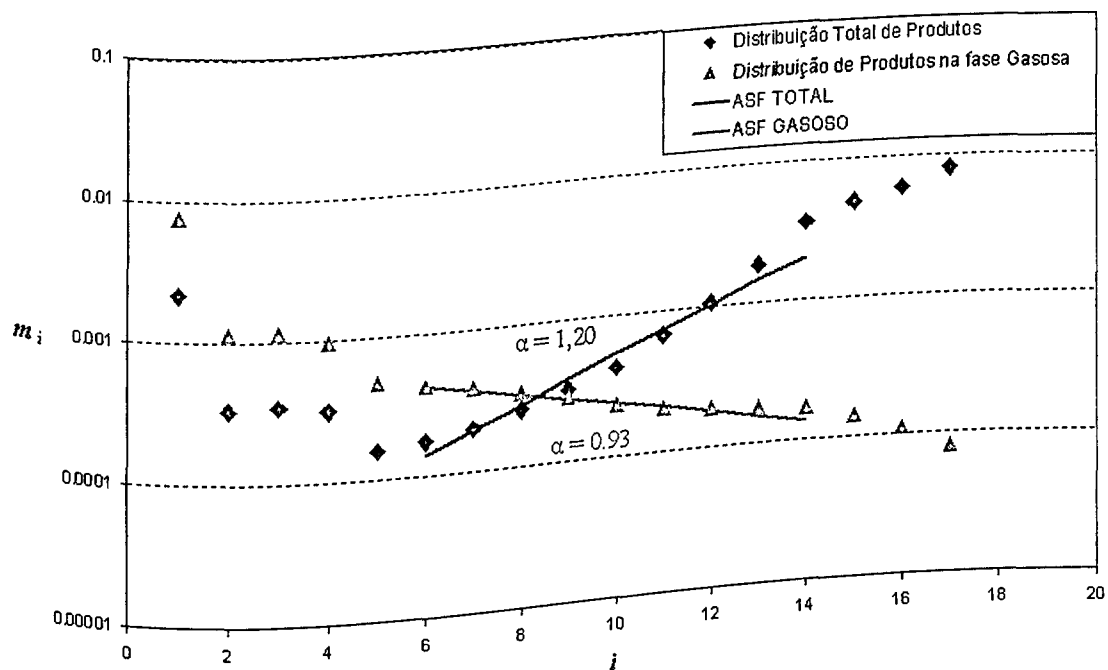


Figura 37 – Distribuição de Produtos da SFT na Mistura Reacional Total e na Mistura Gasosa que deixa o Reator de Leito de Lama: $T = 220^\circ\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $\text{WHSV} = 0,060 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

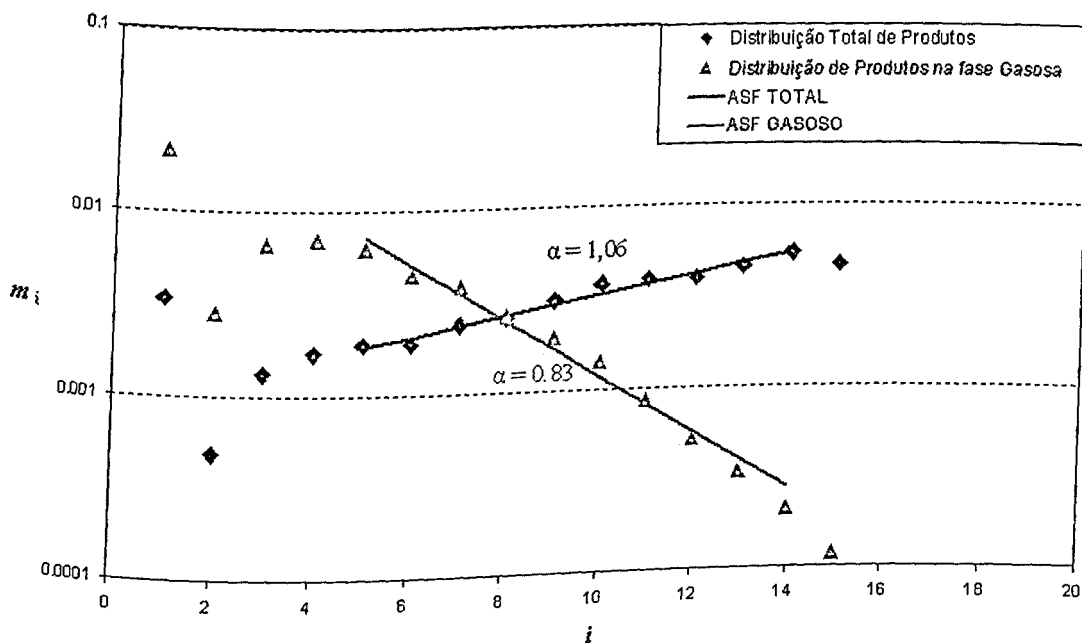


Figura 38 – Distribuição de Produtos da SFT na Mistura Reacional Total e na Mistura Gasosa que deixa o Reator de Leito de Lama: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{bar}$, $\text{WHSV} = 0,054 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

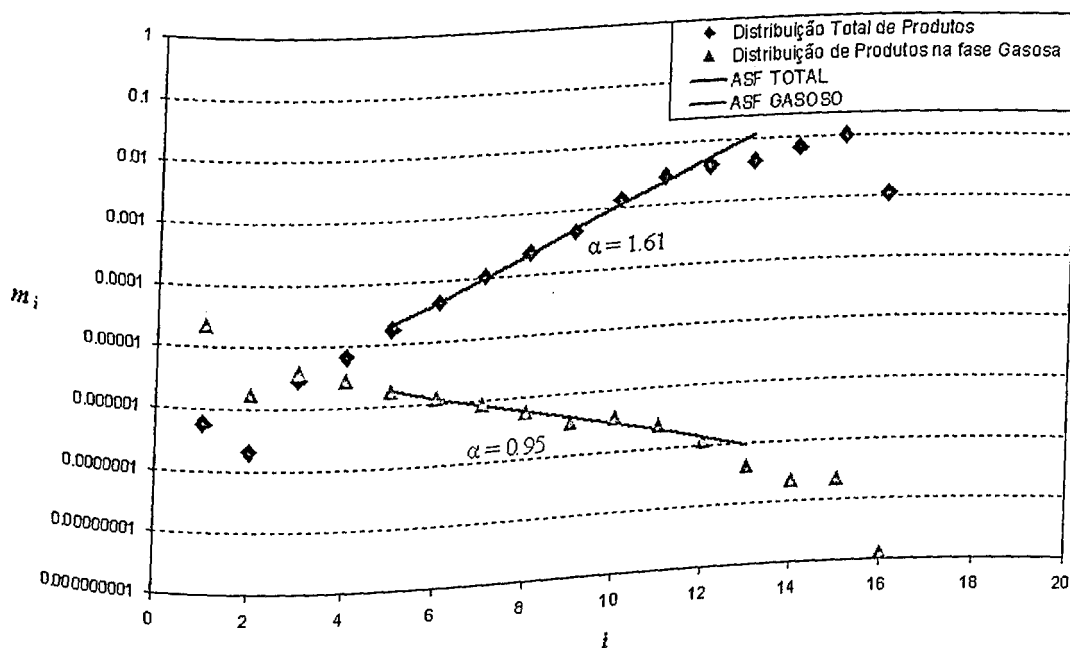


Figura 39 – Distribuição de Produtos da SFT na Mistura Reacional Total e na Mistura Gasosa que deixa o Reator de Leito de Lama: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 28\text{bar}$, $\text{WHSV} = 0,081 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

Observa-se que, com a elevação da temperatura de 180°C para 190°C ocorreu um aumento na seletividade de metano de 3,209% para 4,725%, na seletividade de CO₂ de 1,772% para 2,897% e na seletividade de hidrocarbonetos leves (C₂-C₄) de 2,406% para 4,102%. Nota-se, também, uma diminuição no parâmetro de crescimento da cadeia carbônica, α , tanto para a mistura gasosa (de 0,75 para 0,74) quanto para a mistura total de produtos (de 0,90 para 0,82), e conseqüentemente, uma diminuição na seletividade de hidrocarbonetos mais pesados (C₅⁺) de 92,612% para 88,276%. Este comportamento foi observado também por Van der Laan e Beenackers [4] para catalisadores de cobalto, rutênio e ferro, através de uma revisão da literatura sobre cinética e seletividade da SFT, por Dry[21] e Hurlbut et al.[22] para catalisadores de cobalto e por Donnelly e Satterfield[23] e Dictor e Bell[24] para catalisadores de ferro.

Entretanto, aumentando-se a temperatura de 190°C para 200°C, nota-se um comportamento inverso ao mencionado anteriormente: ocorre uma diminuição na seletividade de metano de 4,725% para 2,834% e de leves (C₂-C₄) de 4,102% para 2,697%, e um aumento na seletividade de C₅⁺ de 88,276% para 91,732%, ocasionado por uma elevação em ambos os fatores de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, de 0,74 para 0,92 na mistura gasosa e de 0,82 para 1,25 na mistura total. Tal comportamento pode ser explicado pelo menor valor da velocidade espacial da alimentação, o que propicia um maior tempo de residência no reator de leito de lama, implicando em uma seletividade mais elevada para hidrocarbonetos mais pesados e, conseqüentemente, em um valor maior de α . Peluso et al.[19], Kuipers et al.[25], Iglesia et al.[27] e Iglesia et al.[28] também observaram esta influência do tempo de residência na seletividade de produtos da SFT.

Em seqüência, aumentando-se a temperatura de 200°C para 210°C e 220°C, na pressão de 20bar, observa-se, novamente, o efeito oposto da temperatura e do tempo de residência nas seletividades dos hidrocarbonetos e nos fatores de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica.

Uma elevação na temperatura de 200°C para 210°C e em WHSV de 0,081 L/g_{cat}/h para 0,090 L/g_{cat}/h acarreta em um menor crescimento da cadeia carbônica, representado pela diminuição dos valores de α (de 0,92 para 0,87 na mistura gasosa e de 1,25 para 1,03 na mistura total), pelo aumento da seletividade de metano de 2,834% para 9,789%, pela maior seletividade de leves (de 2,697% para 7,169%) e pela diminuição da seletividade de C₅⁺, de 91,732% para 70,976%.

No entanto, aumentando-se a temperatura de 210°C para 220°C e diminuindo-se $WHSV$ de 0,090 $L/g_{cat}/h$ para 0,060 $L/g_{cat}/h$, nota-se um crescimento maior da cadeia carbônica, justificado pelo aumento do tempo de residência e pela diminuição da razão H_2/CO dentro do reator, de acordo com Puskas e Hurlbut [40]. Estes autores observaram que em temperaturas superiores, elevadas conversões de CO são atingidas e, desta forma, de acordo com a estequiometria da reação de formação de hidrocarbonetos via SFT, a razão H_2/CO diminui até um nível que favorece a formação de produtos de elevado peso molecular, mesmo em temperaturas mais altas. Este maior crescimento da cadeia está representado pelos maiores valores de α (aumento de 0,87 para 0,93 na mistura gasosa e de 1,03 para 1,20 na mistura total), pelo aumento da seletividade $S_{C_{5+}}$ de 70,976% para 80,674% e pelas menores seletividades de metano (5,484%) e de leves (2,804%) em relação ao experimento à 210°C.

O efeito da pressão de reação na seletividade da síntese de Fischer – Tropsch (SFT) pode ser observado nos experimentos realizados a 200°C. Van der Laan e Beenackers[4], Dry[21] e Hurlbut et al.[22] observaram as mesmas tendências discutidas a seguir.

Com o aumento da pressão de 10bar para 20bar e mesmo diminuindo-se o tempo de residência com um aumento em $WHSV$ de 0,054 $L/g_{cat}/h$ para 0,081 $L/g_{cat}/h$, a seletividade $S_{C_{5+}}$ aumenta de 75,800% para 91,732% e as seletividades de metano, CO_2 e leves, diminuem de 6,136% para 2,834%, de 11,014% para 2,736% e de 7,050% para 2,697%, respectivamente. Desta forma, observa-se uma elevação de α para ambas misturas avaliadas: de 0,83 para 0,92 na mistura gasosa experimental e de 1,06 para 1,25 na mistura total calculada por ELV.

Uma elevação na pressão de 20bar para 28bar com a mesma velocidade espacial, em torno de 0,081 $L/g_{cat}/h$, leva a uma mínima formação de metano e CO_2 (0,287% e 0,236%, respectivamente) e a uma seletividade $S_{C_{5+}}$ de 93,867%, ligeiramente superior à seletividade $S_{C_{5+}}$ de 92,612% a 180°C, 20bar e 0,194 $L/g_{cat}/h$, entretanto, com uma maior formação de diesel ($C_{12}-C_{20}$), conforme mostrado na Figura 31. O valor do parâmetro de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica calculado para a mistura gasosa experimental (α_{gas}) aumentou de 0,92 para 0,95 e para a mistura total (α_{total}), calculada por ELV, de 1,25 para 1,61.

Uma elevação de 20°C, da temperatura de 190°C para 210°C, leva à um aumento da seletividade de CO_2 de 2,897% para 12,065%, mesmo diminuindo-se o $WHSV$ de 0,105 $L/g_{cat}/h$ para 0,090 $L/g_{cat}/h$. Já elevando-se a pressão de 20bar para 28bar, na temperatura de

200°C, ocorre uma redução na seletividade de CO₂ de 2,736% para 0,236%. Pode-se concluir, então, que a seletividade de CO₂ é bastante dependente da temperatura e sofre menor influência da pressão e velocidade espacial, respectivamente. Em catalisadores de cobalto a formação de CO₂ ocorre devido à reação de desativação de Boudouard, que gera a formação de coque. Portanto, desativação por formação de coque, em catalisadores de cobalto, ocorre em maior proporção em processos à temperaturas elevadas e menores pressões.

Assim, pode-se concluir que, em sistemas reacionais de leito de lama para a SFT utilizando catalisadores de cobalto suportado em nióbia, elevados valores de α e altas seletividades para hidrocarbonetos na faixa de gasolina e, principalmente de diesel, são alcançados em condições de temperatura e velocidade espacial menores e em pressões mais elevadas.

Praticamente todos os gráficos experimentais de distribuição de produtos na fase gasosa apresentaram poucos desvios em relação à distribuição padrão de ASF (Ver Figuras 33 a 39). Os principais desvios foram altos rendimentos relativos de metano e desvios negativos na distribuição de produtos com dois carbonos na cadeia. Algumas distribuições da fase gasosa apresentaram uma pequena variação na inclinação da reta para produtos com mais de doze carbonos na cadeia, como por exemplo, as Figuras 34 (190°C, 20bar), 35 (200°C, 20bar) e 36 (210°C, 20bar).

No entanto, todas distribuições de produtos calculadas por ELV para a mistura total de ambas as fases, desviaram-se bastante e positivamente da distribuição de ASF, apresentando, em quase todos experimentos (exceto a 180°C e 190°C), valores de α superiores à unidade. Logicamente, estes valores não possuem significado teórico e quantitativo. Porém, alguns autores obtiveram também, em seus estudos, inclinações positivas para suas distribuições de produtos da SFT, como por exemplo, Peluso et al. [19] e Hosseini et al. [29]. Estas distribuições obtidas para a mistura total apresentaram também, desvios relativos à elevados rendimentos de metano e anomalias na distribuição de produtos C₂.

Fan et al. [44] obtiveram um resultado semelhante avaliando a SFT em um reator de leito de lama e em um reator *trickle bed* carregados com catalisador de cobalto. Estes autores concluíram que a distribuição de produtos da SFT seguia a distribuição padrão de ASF para as fases gasosas de ambos reatores e para a fase líquida do reator *trickle bed*. Porém, para a reação em fase líquida no reator de leito de lama, observou-se uma distribuição anti-ASF, com uma maior formação de hidrocarbonetos mais pesados. Eles consideraram duas

distribuições de ASF distintas para representar as seletividades reais observadas na fase líquida do reator. A combinação destes dois α 's levaria à distribuição anti-ASF observada.

Diversos estudos apresentam, também, desvios positivos da distribuição de produtos de ASF para hidrocarbonetos acima de C_5 ([19], [25], [29], [36], [37], [40], [41], [45], [46], [47]). Antes de se avaliar as causas teóricas destes desvios, deve-se considerar as dificuldades extremas em se obter uma experimentação controlada e análises quantitativas precisas de todos produtos, dos gases até as graxas. Mesmo com a metodologia de análise on-line dos produtos reacionais, utilizada pelos autores desta dissertação, não seria impossível que alguns destes desvios reportados foram causados por falhas em análises ou experimentação ou ainda, por uma amostragem não representativa dos produtos da SFT. Neste sentido, de acordo com Dictor e Bell [48], a amostragem da fase gasosa proveniente dos produtos da fase líquida dos reatores (lama reacional) pode não ser representativa para a SFT, devido ao *holdup* transiente dos produtos de elevado peso molecular na fase óleo da lama reacional. Puskas e Hurlbut[40] avaliaram que a injeção de amostras em cromatógrafos gasosos pode ser uma fonte potencial de erros. Por exemplo, produtos pesados podem não evaporar completamente na temperatura do injetor ou ainda, condensações nas tubulações de amostragem, com menor diâmetro, podem causar amostragens não representativas.

Além disso, apenas as distribuições dos produtos da fase gasosa foram obtidas experimentalmente. A distribuição total de produtos, em todos os experimentos, foi calculada por equilíbrio líquido – vapor (ELV) a partir dos dados experimentais (vazão, composição, temperatura e pressão) da mistura gasosa da SFT. Portanto, mesmo com a utilização de correlações termodinâmicas mais robustas para predizer, com precisão, as fugacidades de ambas as fases, lama e gasosa, falhas em análises ou amostragens não representativas dos produtos gasosos podem ocasionar uma estimativa errada das composições da lama reacional e, conseqüentemente, da mistura reacional total. Sem contar que, dados experimentais da lama reacional são fundamentais para a validação do modelo termodinâmico adotado para os cálculos de ELV na Síntese de Fischer – Tropsch (SFT). Assim, como estes dados não foram adquiridos experimentalmente, não se pode afirmar a precisão que o modelo termodinâmico utilizado possui para prever o ELV que ocorre em um reator de leito lama para a SFT. Desta forma, estes desvios da distribuição de ASF poderiam, também, ter sido gerados por uma imprecisão na estimativa da composição da lama reacional, calculada por equilíbrio líquido – vapor.

Partindo para as justificativas teóricas para os desvios de ASF observados, Puskas e Hurlbut [40] apresentaram argumentos e informações para mostrar que a multiplicidade de fatores de crescimento da cadeia carbônica, α 's, é a única justificativa razoável para os desvios positivos das distribuições de produtos da SFT em relação à distribuição padrão de ASF, para a faixa de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos na cadeia (C_5^+).

Baseados em uma revisão da literatura e em seus dados experimentais, estes autores concluíram que as equações de ASF estão fundamentalmente corretas e que, os desvios ocorridos podem ser, quantitativamente, justificados por considerações cinéticas e pela ocorrência de várias reações secundárias. Cineticamente, a equação de ASF é válida somente se o ambiente cinético microscópico possa ser mantido idêntico e constante em cada sítio catalítico da SFT. Estes autores propuseram que estas condições não podem ser atingidas e que por esta razão, a multiplicidade dos fatores α é produzida. Se o intervalo destes fatores é estreito, um simples α pode descrever suficientemente a distribuição de produtos da SFT. Porém, para um amplo intervalo de α 's, os gráficos de $\log(w_i/i)$ versus i não constituem uma reta, apresentando desvios da distribuição padrão de ASF. Desvios adicionais da distribuição de ASF são causados por reações secundárias de produtos olefínicos. Destas reações, destaca-se a incorporação de olefinas C_2-C_4 nas cadeias carbônicas adsorvidas. A hidrogenólise secundária pode causar uma formação excessiva de metano. Outras reações secundárias provavelmente ocorrem, porém elas não causam impacto suficiente nas distribuições de produtos da SFT nas condições usuais de reação.

Hosseini et al. [29] atribuíram estes desvios à perdas por vaporização antes da análise off-line, realizada por estes autores no cromatógrafo gasoso, ou à reações secundárias que levariam a um aumento no parâmetro de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α . Em relação a estas perdas, o principal motivo seria a combinação dos produtos de vários condensadores com produtos da lama reacional para gerar a amostra a ser analisada. Novamente, deve-se destacar a metodologia de análise on-line como possibilidade para redução de amostragens não representativas. Em relação às reações secundárias, estes autores juntamente com Pichler e Schulz [42] sugeriram que as taxas de readsorção de olefinas nos sítios de cobalto foram maiores para olefinas de maior massa molecular. Geralmente acredita-se que a probabilidade de readsorção de olefinas aumenta com o tempo de residência nos poros do catalisador. Schulz et al. [43] concluíram que a elevada solubilidade de hidrocarbonetos de alto peso molecular na fase líquida durante a SFT, aumenta o tempo de

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

contato destes produtos com os poros do catalisador, o que, no caso de olefinas, permite a ocorrência maior de reações secundárias, resultando em uma maior quantidade de parafinas e em um maior valor de α . Portanto, Schulz et al. [43], ao contrário de Iglesia et al. [27], atribuíram esta maior readsorção de olefinas, às solubilidades destas na lama reacional, ao invés de justificar por limitações difusionais de olefinas, conforme proposto pelos últimos autores.

Em relação aos elevados rendimentos de metano, Wojciechowski [36] e Sarup e Wojciechowski [37] modelaram a distribuição de parafinas lineares e ramificadas com o uso de probabilidades de terminação da reação de polimerização. Neste sentido, o rendimento excessivo de metano foi descrito por um parâmetro separado para o aumento da probabilidade de terminação em precursores C_1 . Schulz et al. [38] assumiram um sítio catalítico diferente para a reação de metanação tentando explicar a formação excessiva de metano observada em catalisadores de cobalto em um reator leito de lama. Segundo Puskas e Hurlbut [40], hidrogenólise secundária pode ocorrer em catalisadores para a SFT. Em catalisadores de cobalto para a SFT, é difícil atribuir um processo responsável para o aumento da produção de metano em qualquer situação. Por exemplo, vários sítios ativos presentes nos catalisadores podem resultar em determinada fase ativa que favoreça a formação de metano ([38]) ou ainda, em ausência de limitações difusionais de massa, o acréscimo do rendimento de metano é mais provável devido ao aumento da mobilidade superficial do precursor do metano ([36], [37]).

Reações secundárias são, freqüentemente, assumidas como a principal razão para as anomalias na distribuição de produtos C_2 . Entre estas reações estão: (i) incorporação de eteno nas cadeias carbônicas crescentes, (ii) rápida readsorção de eteno, (iii) hidrogenólise secundária de eteno e (iv) hidrogenação de eteno para etano.

Kuipers et al. [25] concluíram que a ocorrência de reações secundárias (hidrogenação, reinserção, hidrogenólise e isomerização) é a explicação mais razoável para estes desvios da distribuição de ASF. De acordo com estes autores, reações secundárias de olefinas em catalisadores de ferro, cobalto e rutênio são responsáveis pelas seletividades observadas. A reação secundária mais importante é a readsorção de olefinas, mais acentuada em catalisadores de cobalto, resultando na re-iniciação do processo de crescimento da cadeia carbônica.

Entretanto, Patzlaff et al. [41] mostraram que, para catalisadores de cobalto, a readsorção e incorporação de 1-alcenos não pode ser considerada a principal razão dos

desvios da distribuição de ASF. Todos os seus experimentos sugeriram, também, que estes desvios da distribuição de ASF seriam consequência de dois diferentes mecanismos de crescimento da cadeia carbônica, causando uma superposição de duas distribuições de ASF distintas. Conseqüentemente, as distribuições de número de carbonos seriam representadas por esta superposição.

Claeys e van Steen [73] estudando a influência da água na SFT, em um reator de leito de lama agitado mecanicamente, também observaram desvios positivos da distribuição de ASF, com distribuições estreitas na faixa de gasolina ($C_5 - C_{11}$). Eles justificaram estas distribuições pela re-inserção de olefinas e, mecanicisticamente concluíram que estes desvios não podem ser explicados somente pela incorporação de monômeros C_1 nas cadeias adsorvidas, concordando, então, com os autores Patzlaff et al. [41]. Uma rota adicional de formação de produtos, denominada “hidrogenólise reversa”, a qual considera a combinação de dois radicais alquila para formar as parafinas de maior massa molecular, foi proposta por estes autores [73].

Portanto, os desvios observados das distribuições de produtos em relação à distribuição padrão de ASF podem ser explicados pelas seguintes razões:

- Por falhas em análises cromatográficas ou ainda, por uma amostragem não representativa dos produtos da SFT,
- Por uma imprecisão na estimativa da composição da lama reacional, calculada por equilíbrio líquido – vapor (ELV), ou ainda,
- Por reações secundárias de olefinas que dependem do comprimento da cadeia carbônica (n), resultando em um acréscimo da probabilidade de crescimento da cadeia (α) com o aumento de n , justificado pela ocorrência de rotas adicionais para a reação de polimerização da SFT em sítios catalíticos distintos.

4.2 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MODELOS CINÉTICOS

A Figura 40 representa os valores calculados para a taxa de consumo de ambos reagentes ($-r_{CO+H_2}$) ao longo da reação, para cada condição específica. Verifica-se a ocorrência de um período inicial de desativação em todas condições avaliadas. Tal comportamento foi também observado por Jacobs et al. [86], para catalisadores de cobalto suportado em alumina (Co/Al_2O_3), utilizando um reator semelhante. Segundo estes autores esta desativação ocorre devido ao significativo crescimento das partículas de cobalto no início da reação, ou seja, devido uma sinterização inicial do catalisador de cobalto, justificada pelo excesso de água no início da reação. Pode-se notar ainda que, o regime permanente para este sistema reacional, foi alcançado em um período de tempo relativamente pequeno (< 50 horas de reação).

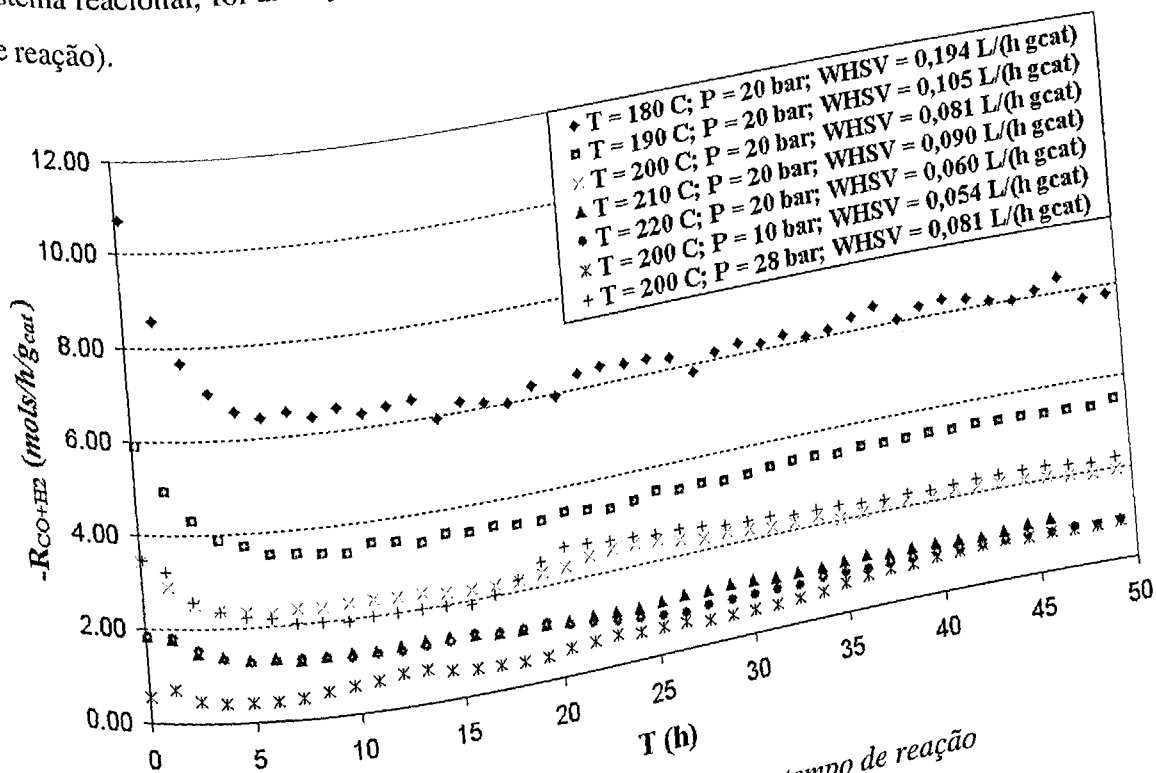


Figura 40 – Variação da ($-r_{CO+H_2}$) com o tempo de reação

A Tabela 20 representa os valores experimentais estacionários de taxa de reação e das pressões parciais no efluente gasoso do reator em cada condição reacional. Estes dados foram utilizados para a estimativa dos modelos cinéticos das Equações 3-22, 3-23 e 3-24 para a taxa de consumo de gás de síntese ($-r_{CO+H_2}$).

Tabela 20 – Taxa de Reação e Pressões Parciais na saída do Reator para cada condição experimental

WHSV (L/g _{cat} /h)	T (°C)	X _{CO}	-r _{CO+H₂} (mols/g _{cat} /h)	P _{CO} (Bar)	P _{H₂} (Bar)	P _{H₂O} (Bar)
0,194	180	0,603	6,168	2,10	6,35	10,44
0,105	190	0,608	3,470	1,31	3,70	13,03
0,081	200	0,518	1,970	1,61	3,59	14,19
0,090	210	0,337	1,059	2,33	4,95	11,80
0,060	220	0,498	0,806	1,17	3,78	14,31
0,081	200	0,508	2,063	2,13	6,61	16,41
0,054	200	0,881	1,097	0,14	0,56	8,35

A Tabela 21 representa os valores calculados para os parâmetros cinéticos das Equações 3-22, 3-23 e 3-24 e os respectivos coeficientes de correlação, obtidos por análise de regressão não linear. As figuras 41, 42 e 43 mostram as distribuições de resíduo para os modelos cinéticos representados pelas equações 3-22 [84], 3-23 [80] e 3-24 [83], respectivamente.

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot P_{H_2} P_{CO}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \cdot P_{CO}\right)^3} \quad (3-22)$$

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot P_{H_2} P_{CO}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \cdot P_{CO}\right)^2} \quad (3-23)$$

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot \frac{P_{H_2}^{3/2} P_{CO}}{P_{H_2O}}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^2} \quad (3-24)$$

Tabela 21 – Parâmetros cinéticos estimados para as equações 3-22, 3-23 e 3-24

	k	E (kJ/mol)	K_{ad} (Pa ⁻¹)	E_{ad} (kJ/mol)	R^2
Equação 3-22	0,42 mols/h/g/Pa ²	70,8	2026	70,7	0,9672
Equação 3-23	107 mols/h/g/Pa ²	86,8	$1,82 \cdot 10^6$	90,5	0,9961
Equação 3-24	0,0678 mols/h/g/Pa ^{3/2}	44,9	$1,65 \cdot 10^7$	104,8	0,9394

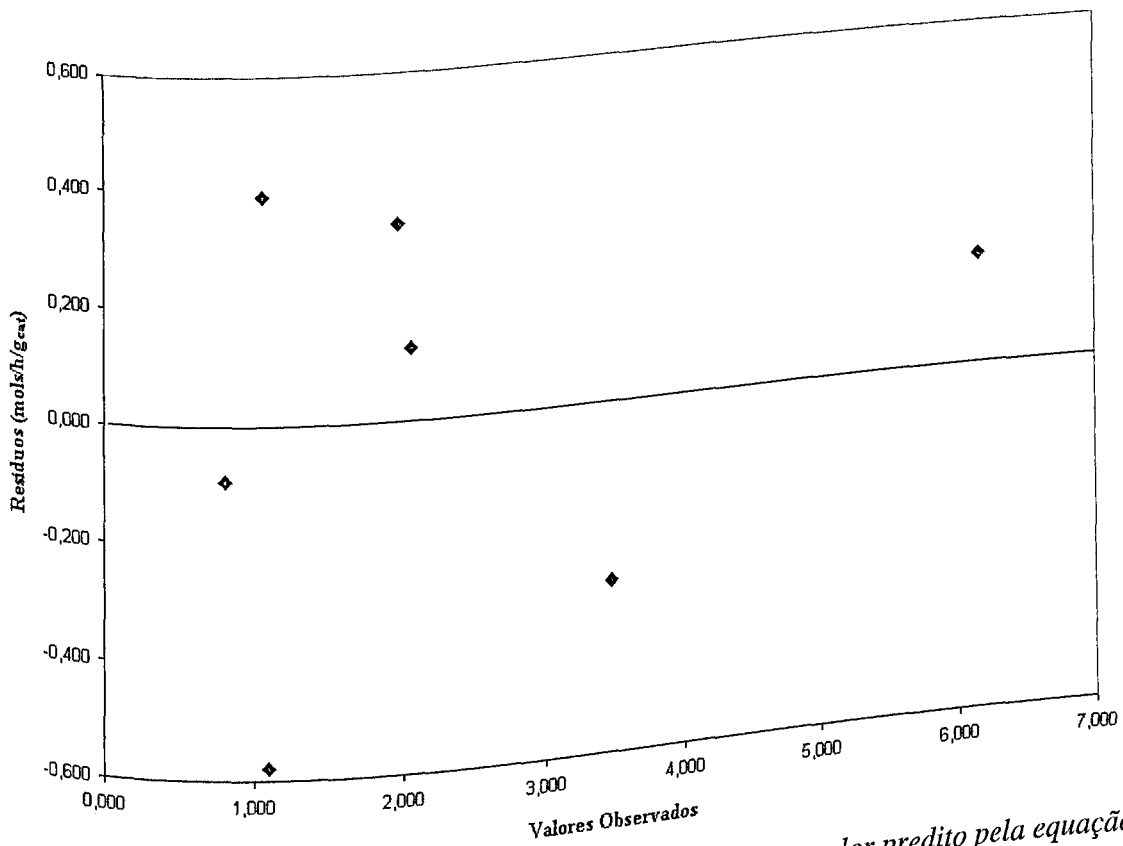


Figura 41 – Distribuição de Resíduo (Valor Experimental menos valor predito pela equação 3-22) para o modelo de Rautavuoma e van der Baan [84]

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

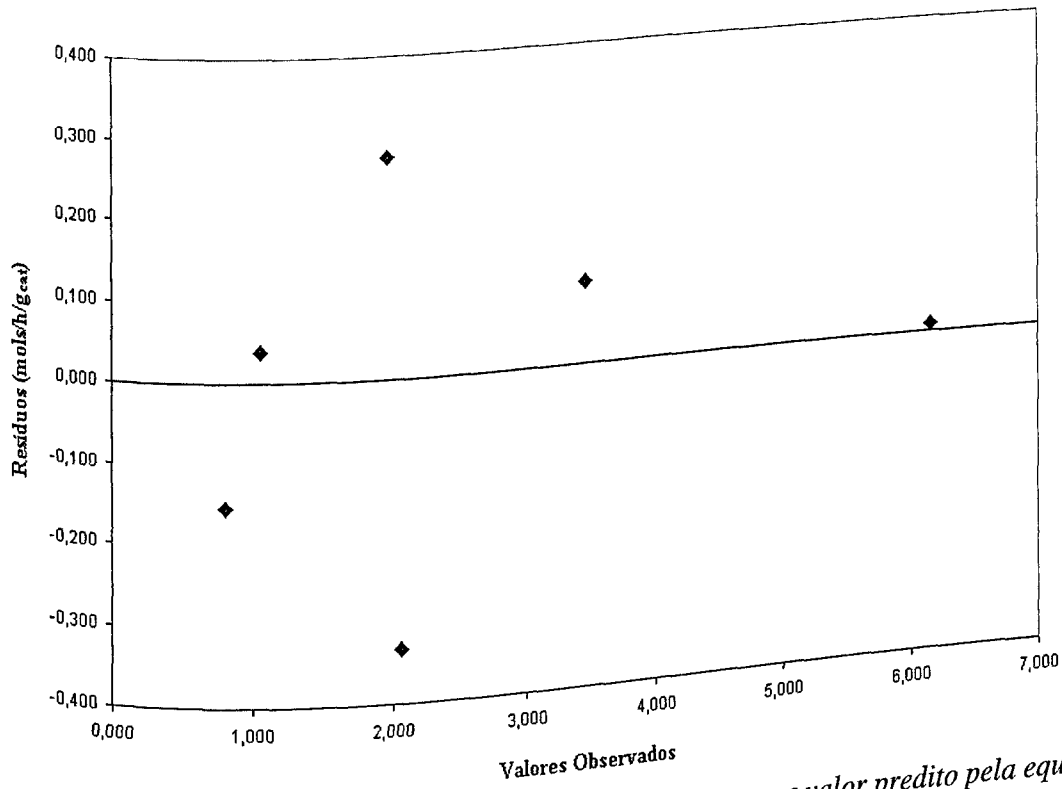


Figura 42 – Distribuição de Resíduo (Valor Experimental menos valor predito pela equação 3-23) para o modelo de Sarup e Wojciechowski [80]

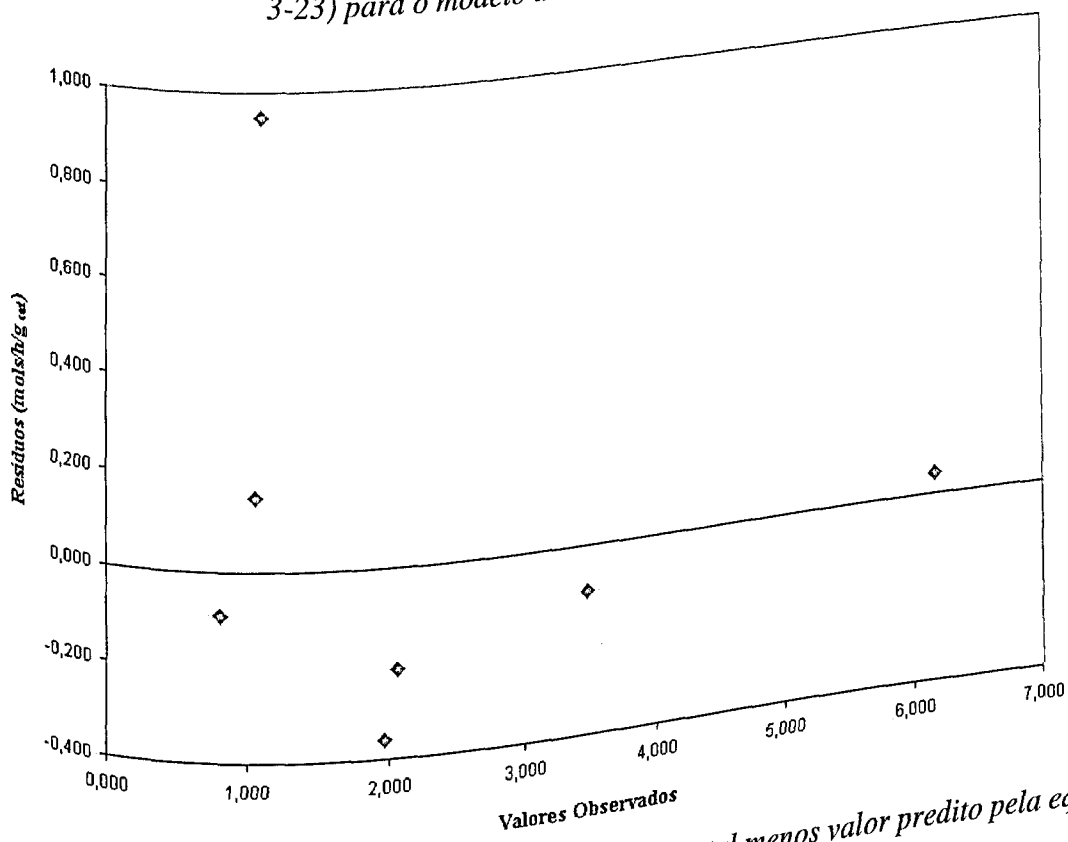


Figura 43 – Distribuição de Resíduo (Valor Experimental menos valor predito pela equação 3-24) para o modelo de Schulz e van Steen [83]

A aleatoriedade das distribuições de resíduo para os três modelos, conforme mostrado nas Figuras 41, 42 e 43, e os coeficientes de correlação próximos a um, especialmente para o modelo de Sarup e Wojciechowski [80], indicam um ajuste razoável destes três modelos cinéticos aos dados experimentais. Esta boa representação dos dados experimentais junto com a base mecanicista (mecanismo carbeno) destas equações (Equação 3-22: Rautavuoma e van der Baan [84], Equação 3-23: Sarup e Wojciechowski [80] e Equação 3-24: Schulz e van Steen [83]), gera um indicativo para futuras investigações relativas ao mecanismo e modelo cinético da SFT em catalisadores de cobalto suportado nióbia, através de experimentos projetados para abranger condições de reação mais amplas.

Os valores estimados para os parâmetros da Tabela 21 estão relativamente próximos aos valores encontrados na literatura (Sarup e Wojciechowski [80]; Whitters et al. [78]; Peluso et al. [19]; Schulz e van Steen [83]), sendo que os valores calculados da energia de ativação da reação foram levemente menores que os valores encontrados por estes autores (80–110 kJ/mol). Ainda assim, esta ordem de grandeza para as energias de ativação é uma boa indicação da ausência de limitações por transferência de massa.

A equação 3-23, baseada no mecanismo carbeno, com a reação superficial bimolecular como etapa controladora do processo reacional, apresentou o melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9961$) e um valor para a energia de ativação da reação (E) de 87 kJ/mol, compatível com os valores encontrados na literatura. Desta forma, a partir destes resultados e de uma avaliação da literatura sobre os possíveis mecanismos para a SFT ([4], [5], [36], [68], [69], [70], [71]), pode-se concluir que o mecanismo carbeno é provavelmente o melhor modelo para a representação das etapas reacionais intrínsecas que ocorrem na reação de polimerização da SFT.

Estas energias de ativação menores e as estreitas seletividades obtidas para hidrocarbonetos na faixa de diesel projetam maior sucesso para o catalisador avaliado (10%Co/Nb₂O₅) em comparação a outros catalisadores utilizados para a Síntese de Fischer – Tropsch.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A síntese de Fischer – Tropsch em reator de leito de lama utilizando o catalisador $10\%Co/Nb_2O_5$ possuiu uma distribuição de produtos bastante estreita, em todas condições experimentais avaliadas. Altas seletividades para gasolina e, principalmente para diesel, foram obtidas, gerando assim, desvios positivos da distribuição padrão de Anderson-Schulz-Flory (ASF).

Valores mais elevados para o parâmetro de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α , e altas seletividades para hidrocarbonetos na faixa de gasolina e, principalmente de diesel, foram alcançados em condições de temperatura e velocidade espacial menores e em pressões mais elevadas.

Entretanto, em temperaturas superiores, pode ser que ocorra um efeito oposto: elevadas conversões de CO são atingidas e, desta forma, de acordo com a estequiometria da reação de formação de hidrocarbonetos via SFT, a razão H_2/CO pode diminuir até um nível que favoreça a formação de produtos de elevado peso molecular, mesmo em temperaturas mais altas.

A seletividade de CO_2 é bastante dependente da temperatura e sofre menor influência da pressão e velocidade espacial, respectivamente. Em catalisadores de cobalto a formação de CO_2 ocorre devido à reação de desativação de Boudouard, que gera a formação de coque. Desativação em catalisadores de cobalto por formação de coque ocorre em maior proporção em processos a temperaturas elevadas e menores pressões.

Todos os gráficos experimentais de distribuição de produtos na fase gasosa apresentaram poucos desvios em relação à distribuição padrão de ASF. Os principais desvios foram altos rendimentos relativos de metano e desvios negativos na distribuição de produtos com dois carbonos na cadeia. Algumas distribuições da fase gasosa apresentaram uma pequena variação na inclinação da reta para produtos com mais de doze carbonos na cadeia.

Entretanto, todas distribuições de produtos calculadas por ELV para a mistura total de ambas as fases, desviaram-se bastante e positivamente da distribuição de produtos apresentando, em quase todos experimentos (exceto a $180^\circ C$ e $190^\circ C$), valores de α superiores à unidade. Estas distribuições obtidas para a mistura total apresentaram desvios relativos à elevados rendimentos de metano e anomalias na distribuição de produtos C_2 .

Estes desvios observados das distribuições de produtos em relação à distribuição padrão de ASF foram explicados de acordo com três linhas: experimental, metodológica e teórica. Experimentalmente, falhas em análises cromatográficas ou ainda, amostragens não

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões

representativas dos produtos da SFT, poderiam falsear as distribuições de produtos obtidas. Análises cromatográficas on-line podem reduzir bastante a probabilidade de ocorrência destes erros experimentais. Metodologicamente, a justificativa seria uma possível imprecisão na estimativa da composição da lama reacional, calculada por equilíbrio líquido – vapor (ELV), devido à impossibilidade experimental de determinação da composição da fase óleo dentro do reator, de forma a garantir esta robustez do cálculo de ELV. A explicação teórica baseou-se nas reações secundárias de olefinas, dependentes do comprimento da cadeia carbônica (n), resultando em um acréscimo em α com o aumento de n , justificado pela ocorrência de rotas adicionais para a reação de polimerização da SFT em sítios catalíticos distintos.

Desativação inicial ocorreu em todos os experimentos realizados. Uma justificativa seria o crescimento das partículas de cobalto no início da reação, ou seja, uma sinterização do catalisador de cobalto provocada pelo excesso de água gerado no princípio da reação. Estado estacionário para o sistema reacional utilizado, foi alcançado em um período de tempo relativamente pequeno (< 50 horas de reação).

A equação 3-23, baseada no mecanismo carbeno, com a reação superficial bimolecular como etapa controladora do processo reacional, apresentou o melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9961$), uma distribuição de resíduos totalmente aleatória e um valor para a energia de ativação da reação (E) de 87 kJ/mol , ligeiramente menor que os valores encontrados na literatura. Os outros dois modelos avaliados também apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. Desta forma, o mecanismo carbeno parece ser o melhor modelo para a representação das etapas elementares intrínsecas que ocorrem na Síntese de Fischer – Tropsch.

Os valores, relativamente menores, estimados para a energia de ativação da taxa de consumo de gás de síntese e as elevadas seletividades obtidas para hidrocarbonetos na faixa de gasolina e, principalmente, de diesel, projetam grande sucesso para o catalisador $10\% \text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ em futuras unidades industriais de Síntese de Fischer – Tropsch.

Logo, os resultados demonstraram a eficiência do sistema reacional montado, sem os tradicionais “traps” a alta pressão e alta temperatura, além da eficiente metodologia de cálculo empregada.

Em resumo, os resultados obtidos mostraram que o catalisador $10\% \text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ apresentou alta estabilidade com poucas horas de reação (aproximadamente 50 horas), pouca seletividade para metano e CO_2 , e alta seletividade para C_5^+ , especialmente para gasolina ($\text{C}_5 - \text{C}_{11}$) e diesel ($\text{C}_{12} - \text{C}_{20}$). Os valores calculados para o parâmetro de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica da distribuição de produtos ASF, α , foram todos maiores que

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões

0,74 para a mistura gasosa que deixa o reator e maiores que 0,82 para a mistura total de produtos formados. Os parâmetros estimados dos modelos cinéticos foram da mesma ordem de grandeza que os parâmetros avaliados para outros catalisadores de cobalto, provenientes da literatura. Estes valores estimados para as energias de ativação indicam regime cinético para a taxa global de reação e, por serem ligeiramente menores que as energias estimadas para outros catalisadores na literatura, geram uma expectativa de maior sucesso do catalisador estudado para a SFT em reatores trifásicos. O ajuste destes modelos aos dados experimentais foi satisfatório, apresentando uma aleatoriedade total das distribuições de resíduos e coeficientes de correlação, da regressão não – linear, maiores que 0,94. Estas razoáveis correlações e a hipótese do mecanismo carbeno para a SFT, propiciam uma indicação dos possíveis modelos cinéticos da taxa de consumo de gás de síntese nas reações de Fischer – Tropsch utilizando catalisadores de cobalto suportado em óxido de nióbio.

Observamos que desvios anormais, com α 's maiores que a unidade, obtidos na distribuição ASF das fases gasosa e líquida somadas, podem ter sido causados pela carência na determinação experimental da composição da fase líquida, ou melhor, da fase na lama reacional. Logo, a colocação de um dispositivo para a coleta do líquido da lama é altamente recomendável, pois, além de calcularmos experimentalmente a distribuição ASF na fase líquida, poderemos validar ou estudar melhor os modelos de ELV – essenciais no caso da provável mudança da natureza do solvente da lama, pois o octacosano não servirá provavelmente para fins industriais. Além da coleta da fase líquida, é recomendável a colocação de um controlador de fluxo mássico de entrada, de modo a assegurar uma constância da velocidade espacial.

Apesar dos bons resultados no que diz respeito à obtenção do modelo de cinética intrínseca e seus parâmetros, seria altamente enriquecedor que um planejamento do experimento fosse feito para que a abrangência do modelo fosse ampliada para outras faixas reacionais, seja de temperatura, pressão, WHSV ou razão H_2/CO .

Naturalmente, é conveniente também verificarmos se este modelo se aplica a outros catalisadores Co/Nb_2O_5 , caso modificações neste, como no caso de diferentes métodos de preparação, teores de cobalto, temperaturas de calcinação e redução sejam efetuadas.

Vale ressaltar, a importância da obtenção da equação de cinética intrínseca para que possamos no futuro, juntamente com um estudo de fluidodinâmica apropriado, poder modelar, otimizar e controlar um reator de leito em lama ou outro qualquer, fixo e fluidizado.

REFERÊNCIAS

- [1] Chemical & Engineering News - Copyright © 2003 American Chemical Society;
<http://pubs.acs.org/cen/coverstory/8129/8129catalysis2.html> ;
- [2] FINK, U.; HAJDUK, F.; YONEYAMA, M.; "CATALYSTS", SRI Consulting -
Specialty Chemicals, Stanford University, 2004;
- [3] BP Statistical Review of World Energy (2003) & <http://www.syntroleum.com>;
- [4] VAN DER LAAN, G. P. & BEENACKERS, A. A. C. M.; *Catalysis Review - Science
Engineering*, v.41, p.255, (1999);
- [5] THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J.; "Principles and Practice of Heterogeneous
Catalysis", Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996;
- [6] IGLESIA, E.; *Applied Catalysis*, v.161, p.59, (1997);
- [7] MENDES, F. M. T.; "Hidrogenação de CO em Catalisadores de
Cobalto/Nióbia/Alumina", Tese D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, (2000),
150p.;
- [8] ZHANG, J.; CHEN, J.; LI, Y.; SUN, Y.; *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.11, p.99,
(2002);
- [9] FRYDMAN, A.; CASTNER, D. G.; CAMPBELL, C. T.; *Journal of Catalysis*, v.188,
p.01, (1999);
- [10] SOARES, R. R.; MENDES, F.; NORONHA, F. B.; *Stud. Surf. Sci. Catalysis*, v.136,
p.136, (2001);
- [11] SOARES, R. R.; FRYDMAN, A.; SCHMAL, M.; *Catalysis Today*, v.16, p.361, (1993);
- [12] SILVA, R. R. C. M.; DALMON, J. A.; FRETAY, R.; SCHMAL, M.; *Journal Chem. Soc.
Faraday Trans.*, v.89, p.3975, (1993);
- [13] SAXENA, S. C.; *Catalysis Review - Science Engineering*, v.37, p.227 (1995);
- [14] SAXENA, S. C.; ROSEN, M.; SMITH, D. N.; RUETHER, J. A.; *Chem. Eng.
Commun.*, v.40, p.97 (1986);
- [15] FLEISCH, T. H.; SILLS, R. A.; BRISCOE, M. D.; "Journal of Natural Gas
Chemistry", v. 11, p. 1, (2002);

Referências Bibliográficas

- [16] <http://www.engelhard.com>
- [17] CONNER Jr., W. C. & FALCONER, J. L.; *Chemical Review*, 95, 759, (1995);
- [18] NORONHA, F. B.; FRYDMAN, A.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, C. A.; SOARES, R. R.; MORAWECK, B.; CASTNER, D.; CAMPBELL, C. T.; FRETZY, R.; SCHMAL, M.; *Catalysis Today*, 28, 147, (1996);
- [19] PELUSO, E.; GALARRAGA, C.; DE LASA, H.; *Chemical Engineering Science*, 56, 1239, (2001);
- [20] EVERSON, R. C.; MULDER, H; *Journal of Catalysis*, 143, 166, (1993);
- [21] DRY, M. E.; "Catalysis – Science and Technology"; Springer-Verlag, New York, vol.1, p.160-255, (1981);
- [22] HURLBUT, R. S.; PUSKAS, I; SCHUMACHER, D. J.; *Energy Fuel*, 10, 537, (1996);
- [23] DONNELLY, T. J.; SATTERFIELD, C. N.; *Applied Catalysis A*, 52, 93, (1989);
- [24] DICTOR, R. A.; BELL, A. T.; *Journal of Catalysis*, 97, 121, (1986);
- [25] KUIPERS, E. W.; SCHEPER, C; WILSON, J. H.; VINKENBURG, I. H.; OOSTERBEEK, H; *Journal of Catalysis*, 158, 288, (1996);
- [26] BUKUR, D. B.; KORANNE, M.; LANG, X.; RAO, K. R. P. M.; HUFFMAN, G. P.; *Applied Catalysis*, 126, 85, (1995);
- [27] IGLESIA, E.; REYES, S. C.; MADON, R. J.; *Journal of Catalysis*, 129, 238, (1991);
- [28] IGLESIA, E.; REYES, S. C.; SOLED, S. L.; *Computer -Aided Design of catalysts*, Marcel Dekker, New York, p.199 – 257, (1993);
- [29] HOSSEINI, S. A.; TAEB, A.; FEYZI, F.; YARIPOUR, F.; *Catalysis Communications*, 5, 137 (2004);
- [30] ANDERSON, R. B.; FRIEDEL, R. A.; STORCH, H. H.; *Journal Chem. Phys.*, 313, 19, (1951);
- [31] OLIVÉ, G. H.; OLIVÉ, S.; *Angew. Chem.*, 144, 88, (1976);
- [32] ANDERSON, R. B.; *Catalysis for the Fischer – Tropsch Synthesis*, vol. IV (p. 257), New York; Reinhold (1956);
- [33] GLEBOV, L. S. & KLIGER, A.; *Russ. Chemical Review*, 63, 185, (1994);
- [34] DONNELLY, T. J.; YATES, I. C.; SATTERFIELD, C. N.; *Energy Fuels*, 2, 734, (1988);

Referências Bibliográficas

- [35] MADON, R. J.; IGLESIA, E.; REYES, S. C.; *Selectivity in Catalysis*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 382-396, (1993);
- [36] WOJCIECHOWSKI, B. W.; *Catalysis Review - Science Engineering*, 30, 629 (1988);
- [37] SARUP, B. & WOJCIECHOWSKI, B. W.; *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 831, (1988);
- [38] SCHULZ, H.; VAN STEEN, E.; CLAEYS, M.; "Selective Hydrogenation and Dehydrogenation", DGMK, Kassel, Germany, 1993;
- [39] DRY, M. E.; *Journal Mol. Catalysis*, 17, 133, (1982);
- [40] PUSKAS, I; HURLBUT, R. S.; *Catalysis Today*, 84, 99, (2003);
- [41] PATZLAFF, J; LIU, Y.; GAUBE, G. F.; *Catalysis Today*, 71, 381, (2002);
- [42] PICHLER, H; SCHULZ, H; *Chemical Ing. Technol.*, 42, (1970);
- [43] SCHULZ, H; BECK, K; ERICH, E; *Stud. Surf. Science Catalysis*, 36, 457, (1988);
- [44] FAN, L; YOSHII, K; YAN, S; ZHOU, J; FUJIMOTO, K; *Catalysis Today*, 295, 36, (1997);
- [45] JACOBS, P. A.; VAN WOUWE, D.; *Journal of Molecular Catalysis*, 17, 145, (1982);
- [46] INOUE, M.; MIYAKE, T.; INUI, T.; *Journal of Catalysis*, 105, 266, (1987);
- [47] DAVIS, B. H.; *ACS Fuel Division Preprints*, 37, 172, (1992);
- [48] DICTOR, R. A.; BELL, A. T.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 678, (1983);
- [49] LOX, E. S.; MARIN, G. B.; DE GRAEVE, E.; BUSSIÈRE, P.; *Applied Catalysis*, 40, 197 (1988);
- [50] BUB, G. & BAERNS, M.; *Chemical Engineering Science*, 35, 348 (1980);
- [51] SMITH, J. M.; *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw Hill, 3^a ed., 1981;
- [52] ZIMMERMAN, W. H. & BUKUR, D. B.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 406 (1989);
- [53] POST, M. F. M.; VAN'T HOOG, A. C.; MINDERHOUD, J. K.; SIE, S. T.; *AIChE Journal*, 35, 1107 (1989);
- [54] VANNICE, M. A.; *Journal of Catalysis*, 37, 462, (1975);
- [55] LOX, E. S. & FROMENT, G. F.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 71 (1993);

Referências Bibliográficas

- [56] KELLNER, C. S.; BELL, A. T.; *Journal of Catalysis*, 70, 418 (1981);
- [57] TAKOUDIS, C. G.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 149 (1984);
- [58] HOVI, J. P.; LAHTINEN, J.; LIU, Z. S.; NIEMINEN, R. M.; *Journal Chem. Phys.*, 102, 7674 (1995);
- [59] CALDERBANK, P. H. & YOUNG, M. B. M.; *Chemical Engineering Science*, 16,39, (1961);
- [60] LEVINS, D. M. & GLASTONBURY, J. R.; *Chemical Engineering Science*, 27, 537, (1972);
- [61] PONGO, J; BORAS, W.; SCHACTER, R.; HANSON, K.; LOWE, C.; FORREST, J.; *HYSYS – Hyprotech: Reference Volume 01, Appendix A. Property Methods and Calculations*, © 1996 Hyprotech Ltd.
- [62] RAJE, A.; DAVIS, B. H.; *Fuel and Energy Abstracts*, 37, 337, (1996);
- [63] ZHAN, X.; DAVIS, B. H.; *Applied Catalysis A: General*, 236, 149, (2002);
- [64] LAGE, P. L. C.; BISCAIA JR, E. C.; FONTES, C. E.; MONTEAGUDO, J. E. P.; COSTA JR, E. F.; AHÓN, V. R.; *Chemical Engineering Science*, 60, 677, (2005);
- [65] MARANO, J. J.; HOLDER, G. D.; *Fluid Phase Equilibria*, 138, 1, (1997);
- [66] POORTER, C. K. R.; *Chemical Review*, 81, 447, (1981);
- [67] CIOBÎCĂ, I. M.; KRAMER, G. J.; GE, Q; NEUROCK, M.; VAN SANTEN, R. A.; *Journal of Catalysis*, 212, 136, (2002);
- [68] BRADY, R. C.; PETTIT, R; *Journal of American Chemical Society*, 102, 6181, (1980);
- [69] PONEC, V; VAN BARNEVELD, W. A.; *Industrial Engineering Production Resource Development*, 18, 26, (1979);
- [70] SACHTLER, W. M. H.; “*Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes*”, (R Prins and G. C. A. Schuit, Eds.), p.583, (1980);
- [71] BELL, A. T.; *Catalysis Review – Science Engineering*, 23, 203, (1981);
- [72] NOVAK, S.; MADON, R. J.; SUHL, H.; *Journal of Catalysis*, 77, 141 (1982);
- [73] CLAEYS, M.; VAN STEEN, E.; *Catalysis Today*, 71, 419, (2002);
- [74] ZIMMERMAN, W. H. & BUKUR, D. B.; *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, 292, (1990);

- [75] DRY, M. E.; SHINGLES, T.; BOSHOFF, L. J.; OOSTHUIZEN, G. J.; *Journal of Catalysis*, 25, 99, (1972);
- [76] SHEN, W. J.; ZHOU, J. L.; ZHANG, B. J.; *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 4, 385, (1994);
- [77] HUFF Jr, G. A.; SATTERFIELD, C. N.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 696, (1984);
- [78] WHITERS, H. P.; ELEIZER, K. F.; MITCHELL, J. W.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1807, (1990);
- [79] LEDAKOWICZ, S.; NETTELKOFF, H.; KOKUUN, R.; DECKWER, W. D.; *Top. Catalysis*, 24, 1043, (1985);
- [80] SARUP, B. & WOJCIECHOWSKI, B. W.; *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67, 62, (1989);
- [81] DIXIT, R. S. & TAVLARIDES, L. L.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 1, (1983);
- [82] YATES, I. C.; & SATTERFIELD, C. N.; *Energy Fuels*, 5, 168, (1991);
- [83] SCHULZ, H. & VAN STEEN, E.; *Applied Catalysis A*, 186, 309, (1999);
- [84] RAUTAVUOMA, A. O. I. & VAN DER BAAN, H. S.; *Applied Catalysis*, 1, 247, (1981);
- [85] SCHULZ, H.; CLAEYS, M.; *Applied Catalysis A*, 71, 186, (1999);
- [86] JACOBS, G.; PATTERSON, P. M.; ZHANG, Y.; DAS, T.; LI, J.; DAVIS, B. H.; *Applied Catalysis A*, 215, 233, (2002);