



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



GUILHERME SILVA VIZZOTTO

**SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: um estudo sobre o hidrocessamento, rotas
convencionais e híbridas**

Uberlândia

2025

GUILHERME SILVA VIZZOTTO

**SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: um estudo sobre o hidrocessamento, rotas
convencionais e híbridas**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

Uberlândia

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

V864 Vizzotto, Guilherme Silva, 2001-
2025 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH [recurso eletrônico] : um estudo
sobre o hidrocessamento, rotas convencionais e híbridas /
Guilherme Silva Vizzotto. - 2025.

Orientador: Ricardo Reis Soares.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade
Federal de Uberlândia, Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Graduação em Engenharia
Química. III. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

GUILHERME SILVA VIZZOTTO

**SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: um estudo sobre o hidrocessamento, rotas
convencionais e híbridas**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Química.

Uberlândia, 19 de setembro de 2025

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Universidade Federal de Uberlândia
Orientador

Prof. Dr. Rubens Gedraite
Universidade Federal de Uberlândia
Avaliador 1

Prof. Dr. Sérgio Mauro da Silva Neiro
Universidade Federal de Uberlândia
Avaliador 2

Dedico este trabalho aos meus amados
pais, Elaine e Edmar,
que com sacrifício, amor e incentivo
construíram a base para que eu pudesse
chegar até aqui. Esta conquista é o
reflexo da educação e dos valores que
me deram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus**, por ter me dado força, saúde e sabedoria ao longo desta caminhada. Foi Ele quem soprou esperança nos momentos de silêncio e dúvida.

Agradeço profundamente a minha mãe **Elaine Cristian Silva Vizzotto** e ao meu pai **Edmar Gilberto Vizzotto**, os maiores apoiadores dos meus estudos, que sempre estiveram ao meu lado e não mediram esforços para que eu pudesse me formar e realizar o meu sonho. Cada palavra e gesto de incentivo me fizeram chegar aqui. Sou imensamente grato por ter tido vocês ao meu lado durante toda essa jornada.

Agradeço aos **meus familiares**, por me proporcionarem amor, carinho e estímulo aos estudos. O apoio de vocês foi e sempre será muito significativo para mim.

Agradeço a minha namorada **Isabella Barbieri**, por sempre me ajudar e me acudir em tudo que eu precisei. Sua paciência, apoio e amor foram fundamentais nesta jornada. Obrigado por ser minha parceira em todos os sentidos.

Agradeço ao meu orientador **Prof. Dr. Ricardo Reis Soares**, que sempre se disponibilizou com muita paciência, e que esteve presente em cada dúvida, questionamento e dificuldade. Obrigado por toda a dedicação, auxílio e orientações que tornaram possível a realização deste Trabalho de Conclusão de Curso.

Agradeço aos meus amigos de faculdade que tornaram esse percurso mais leve e tranquilo. Sempre estiveram presentes me ajudando e me apoiando. Sem vocês essa jornada seria mais tortuosa e desgastante. Agradeço pelos nossos caminhos terem se cruzado, vocês foram muito importantes para a conclusão dessa fase.

RESUMO

A transição para uma matriz energética mais sustentável e a busca por segurança energética impulsionam o desenvolvimento de rotas alternativas para a produção de combustíveis líquidos. Nesse contexto, a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) se destaca como uma tecnologia versátil, capaz de converter gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) derivado de fontes como gás natural, biomassa ou carvão, em uma ampla gama de hidrocarbonetos. Contudo, os produtos primários da SFT, majoritariamente parafinas lineares e ceras de alto peso molecular, não atendem diretamente às especificações de combustíveis comerciais devido, principalmente, às suas inadequadas propriedades de fluxo a frio. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre o hidroprocessamento como a etapa tecnológica indispensável para a valorização desses produtos. São abordadas as reações fundamentais de hidrocraqueamento, que ajusta o peso molecular das ceras convertendo-as em frações de diesel e querosene, e a hidroisomerização, que modifica a estrutura molecular das parafinas lineares em isômeros ramificados, melhorando drasticamente suas propriedades a frio. A chave para o controle dessas reações é o catalisador bifuncional, cuja sinergia entre uma função metálica (geralmente Pt ou Pd) e uma função ácida (tipicamente zeólitas com seletividade de forma) determina a seletividade e o rendimento dos produtos finais. A revisão demonstra que a integração da SFT com o hidroprocessamento resulta em combustíveis "drop-in" de qualidade premium, como diesel com altíssimo número de cetano e Querosene de Aviação Sustentável (SAF), ambos isentos de enxofre e com queima mais limpa que seus equivalentes fósseis. Adicionalmente, discute-se o hidroprocessamento como uma plataforma tecnológica flexível, fundamental também para outras rotas de biocombustíveis, como a HEFA. Conclui-se que o domínio do hidroprocessamento é crucial para viabilizar a produção de combustíveis sintéticos e avançados, desempenhando um papel central na descarbonização, especialmente do setor de aviação.

Palavras-chave: Hidroprocessamento, hidroisomerização, hidrocraqueamento, síntese de Fischer-Tropsch, combustível de aviação sustentável.

ABSTRACT

The transition towards a more sustainable energy matrix and the pursuit of energy security are driving the development of alternative routes for liquid fuel production. In this context, Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) stands out as a versatile technology capable of converting synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$), derived from sources such as natural gas, biomass, or coal, into a wide range of hydrocarbons. However, the primary products of FTS, mainly linear paraffins and high-molecular-weight waxes, do not directly meet the specifications for commercial fuels, primarily due to their inadequate cold flow properties. This work presents a literature review on hydroprocessing as the indispensable technological step for the upgrading of these products. It covers the fundamental reactions of hydrocracking, which adjusts the molecular weight of waxes by converting them into diesel and kerosene fractions, and hydroisomerization, which modifies the molecular structure of linear paraffins into branched isomers, drastically improving their cold flow properties. The key to controlling these reactions is the bifunctional catalyst, whose synergy between a metallic function (usually Pt or Pd) and an acid function (typically shape-selective zeolites) determines the selectivity and yield of the final products. The review demonstrates that the integration of FTS with hydroprocessing results in premium-quality "drop-in" fuels, such as diesel with a very high cetane number and Sustainable Aviation Fuel (SAF), both of which are sulfur-free and burn cleaner than their fossil-based equivalents. Additionally, hydroprocessing is discussed as a flexible technological platform, also fundamental to other advanced biofuel routes, such as HEFA. It is concluded that mastering hydroprocessing is crucial to enabling the production of synthetic and advanced fuels, playing a central role in decarbonization, especially in the aviation sector.

Keywords: Hydroprocessing, hydrocracking, hydroisomerization, Fischer-Tropsch synthesis, sustainable aviation fuels.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma simplificado de uma planta Gas-to-Liquid ou Biomass-to-Liquid	20
Figura 2 – Mecanismo do hidrocraqueamento	28
Figura 3 – Mecanismo da hidroisomerização	30
Figura 4 – Representação da seletividade da forma da zeólita	31
Gráfico 1 – Matriz energética mundial de 2024	14
Gráfico 2 – Matriz energética brasileira de 2024	17
Gráfico 3 – Relação entre o preço do barril do petróleo com o número de patentes e trabalhos de pesquisas relacionados a Síntese de Fischer-Tropsch	19
Gráfico 4 – Distribuição de produtos de acordo com o modelo de Anderson-Schulz-Flory (ASF)	22

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
2	CONTEXTO ENERGÉTICO E A BUSCA POR COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS.....	14
2.1	A MATRIZ ENERGÉTICA GLOBAL: HEGEMONIA FÓSSIL E RISCOS ESTRATÉGICOS	14
2.2	O CENÁRIO BRASILEIRO E A BUSCA POR ALTERNATIVAS	16
3	A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH COMO FONTE DE HIDROCARBONETOS.....	18
3.1	BREVE HISTÓRICO E RELEVÂNCIA DO PROCESSO	18
3.2	CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS PRIMÁRIOS DA FT	21
3.3	A NECESSIDADE DE REFINO DOS PRODUTOS.....	23
4	FUNDAMENTOS DO HIDROPROCESSAMENTO	25
4.1	DEFINIÇÃO E OBJETIVOS	25
4.2	PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVIDAS	26
4.2.1	Hidrotratamento	26
4.2.2	Hidrocraqueamento.....	27
4.2.3	Hidroisomerização	29
5	ABORDAGENS CATALÍTICAS PARA O HIDROPROCESSAMENTO DE PRODUTOS DE FT	32
5.1	A ROTA CONVENCIONAL: PROCESSO DE DUAS ETAPAS.....	32
5.2	CATALISADORES BIFUNCIONAIS PARA A ETAPA DE HIDROPROCESSAMENTO	32
5.2.1	Tipos De Metais Ativos	33
5.2.2	Tipos De Suportes Ácidos	34
5.3	A ROTA INOVADORA: O PROCESSO COMBINADO E OS CATALISADORES HÍBRIDOS	36
5.4	ANÁLISE COMPARATIVA E VIABILIDADE	38
5.5	DESAFIOS GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	39
6	APLICAÇÃO DO HIDROPROCESSAMENTO POR FRAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH.....	41
6.1	UPGRADE DA FRAÇÃO NAFTA.....	41
6.2	PRODUÇÃO DE DESTILADOS MÉDIOS DE ALTA QUALIDADE.....	42
6.3	CONVERSÃO DE CERAS PESADAS EM COMBUSTÍVEIS DE ALTO VALOR AGREGADO.....	43

7	CONCLUSÃO.....	45
	REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Há mais de um século o mundo é movido por petróleo. Seus derivados são responsáveis por abastecer carros, caminhões, navios e aviões, portanto tem grande influência no mercado mundial de importação e exportação. A atividade de pesquisa e extração de hidrocarbonetos, como petróleo e gás natural, é um dos pilares da economia global, influenciando significativamente o desenvolvimento de diversas indústrias de bens e serviços, tanto em nível nacional quanto internacional (Carvalho, 2006). Essa atividade gera empregos, renda e investimentos, além de contribuir para o PIB de diversos países. No entanto, é importante considerar os impactos causados no ambiente e garantir a sustentabilidade do planeta a longo prazo.

O sistema energético global contemporâneo enfrenta um duplo desafio: suprir uma demanda crescente por energia e, simultaneamente, mitigar os impactos ambientais associados ao seu consumo (IEA, 2024). A matriz energética mundial permanece predominantemente dependente de combustíveis fósseis, que em 2024 ainda representavam cerca de 80% da oferta de energia primária, com o petróleo se destacando como a fonte mais consumida (IEA, 2024; EI, 2025). Essa dependência massiva do petróleo gera instabilidades econômicas, devido à volatilidade de preços, e graves riscos geopolíticos, atrelados à concentração da produção em poucas regiões e à vulnerabilidade das rotas comerciais marítimas (Gehrke; Goretti; Ávila, 2021; IEA, 2024).

Neste cenário, a busca por fontes de energia alternativas e processos mais limpos para a produção de combustíveis líquidos tornou-se uma prioridade estratégica global. Entre as tecnologias mais promissoras para a produção de hidrocarbonetos sintéticos, destaca-se a síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Desenvolvida na Alemanha na década de 1920 por Franz Fischer e Hans Tropsch, a SFT surgiu como uma resposta à necessidade de autossuficiência energética, permitindo a conversão de carvão e, mais modernamente, de gás natural (rota GTL) e biomassa (rota BTL), em combustíveis líquidos (Dry, 2002; Steynberg; Dry, 2004). Sua relevância histórica foi reafirmada em outros contextos de isolamento energético, como na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial e na África do Sul durante o Apartheid, e hoje ressurgiu como uma plataforma tecnológica versátil e estratégica (Steynberg; Dry, 2004; Fabiano, 2006).

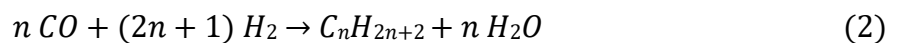
Devido as crescentes preocupações com o esgotamento do petróleo, desenvolveu um interesse mundial em desenvolver processos industriais renováveis e sustentáveis para importantes commodities e combustíveis petroquímicos. Devido a essa preocupação, a síntese

de Fischer-Tropsch tem se destacado no setor industrial e acadêmico por oferecer uma abordagem econômica e ambientalmente eficiente para converter o gás de síntese (composto por CO e H₂) em uma ampla faixa de hidrocarbonetos (C₁ a C₁₀₀). Como a SFT é uma reação que utiliza várias fontes de carbono não petrolíferas (como biomassa, carvão e gás natural), a pesquisa de catalisadores de FT para ajustar a seletividade de hidrocarbonetos C₅₊ e maximizar a conversão do gás de síntese tem recebido uma crescente procura nos últimos anos (Silva, 2023).

Klerk, 2011 define a faixa de produtos de acordo com a quantidade de carbono. Sendo eles gás de hidrocarbonetos (C₁-C₄), nafta (C₅-C₁₀), querosene (C₁₁-C₁₄), diesel (C₁₅-C₂₂), ceras (C₂₃₊). A síntese de FT ocorre na presença de catalisadores heterogêneos que contêm metais do grupo VIII (ou seja, ferro, cobalto, níquel ou rutênio) e envolve uma combinação complexa de conversões consecutivas e paralelas.

Nesse contexto de crescente busca por segurança energética, ganham destaque as tecnologias que permitem a produção local de combustíveis líquidos a partir de recursos internos, como o gás natural. A rota tecnológica GTL (*Gas-to-Liquids*) surge como uma alternativa estratégica para valorizar reservas de gás, reduzir a dependência de importações de petróleo e diminuir a exposição a oscilações de preços e a riscos geopolíticos (IEA, 2024; EI, 2025).

O processo GTL não é uma única reação, mas uma rota de conversão em múltiplas etapas. A primeira consiste na reforma do gás natural (majoritariamente metano, CH₄), que o converte em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) (Steynberg, 2004; Oliveira, 2021), descrito pela Equação 1. A segunda e principal etapa é a síntese de Fischer-Tropsch (SFT), onde o gás de síntese é polimerizado cataliticamente para formar hidrocarbonetos de cadeia longa (parafinas) e água (Neuner, 2022), exemplificado pela Equação 2. Por fim, na terceira etapa, o hidroprocessamento, essas parafinas longas são quebradas (hidrocraqueamento) e rearranjadas (hidroisomerização) para produzir combustíveis líquidos finais, como diesel e querosene de aviação, com as especificações de mercado (Klerk, 2011; Nyholm, 2025).



Os produtos primários da síntese de Fischer-Tropsch, no entanto, consistem em uma ampla gama de hidrocarbonetos, majoritariamente parafinas lineares, que vão desde gases leves até ceras de alto peso molecular (Klerk, 2011). Essas frações, especialmente as mais pesadas, não atendem diretamente às especificações rigorosas dos combustíveis comerciais modernos, como o diesel e o querosene de aviação (QAV), principalmente devido às suas propriedades de fluxo a frio inadequadas (Bouchy *et al.*, 2009; Okonye *et al.*, 2021). Desta forma, torna-se indispensável uma etapa de refino e valorização (*upgrading*) desses produtos.

É neste ponto que o hidrocessamento se apresenta como a solução tecnológica central. Através de reações catalíticas como o hidrocrackeamento e a hidroisomerização, o hidrocessamento converte as parafinas lineares e pesadas em hidrocarbonetos ramificados de alto valor agregado, com melhores propriedades de escoamento e combustão (Klerk, 2011; Aljajan *et al.*, 2023). Este processo não apenas ajusta o tamanho das moléculas para as faixas do diesel e do querosene, mas também melhora significativamente a qualidade desses combustíveis, tornando-os superiores aos seus equivalentes derivados do petróleo por serem isentos de enxofre e compostos aromáticos (Dry, 2001; Bouchy *et al.*, 2009). O estudo aprofundado do hidrocessamento dos produtos da SFT é, portanto, crucial para viabilizar toda a cadeia de produção de combustíveis sintéticos limpos e de alta performance.

A produção de combustíveis sintéticos engloba três processos: a produção do gás de síntese, sua transformação em hidrocarbonetos e o hidrocessamento desses produtos. O hidrocessamento pode ser dividido em três partes, hidrotreamento, hidroisomerização e essa reação é acompanhada de hidrocrackeamento, cuja extensão varia de acordo com as condições operacionais do processo e as características do catalisador utilizado. As taxas das reações de hidroisomerização e hidrocrackeamento definem a composição dos produtos. Esforços consideráveis de pesquisa têm sido dedicados à produção de produtos de valor agregado a partir de matérias-primas cerosas de baixa qualidade, produtos da SFT. Em particular, o foco tem sido a conversão dessas matérias-primas em produtos ramificados para melhorar a qualidade do combustível. Essas pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de catalisadores, com ênfase especial em catalisadores microporosos ou mesoporosos para acelerar a transferência de massa e otimizar o tempo de permanência dos reagentes nos locais ativos, aumentando assim sua eficiência nas reações químicas desejadas (Aljajan *et al.*, 2023).

O prefixo hidro, corresponde a esse processo ocorrer na presença do gás hidrogênio, além disso, seu mecanismo difere de uma simples isomerização. Essa etapa é responsável por modificar as cadeias lineares, de forma a elevar o teor de ramificação das cadeias ou realizar mudanças nas posições dos radicais e, assim, melhorar as propriedades a frio do combustível,

tornando-as similares às dos combustíveis de origem fósseis comerciais (Brandão, 2015). Sendo assim, o hidroprocessamento apresenta papel fundamental para haver melhor aproveitamento dos produtos da Síntese de Fisher-Tropsch.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O trabalho de conclusão de curso apresenta como objetivo geral apresentar o hidroprocessamento dos produtos da Síntese de Fischer-Tropsch como alternativa para a produção de combustíveis, analisar e discutir a importância, o efeito e a viabilidade desse processo.

1.1.2 Objetivos Específicos

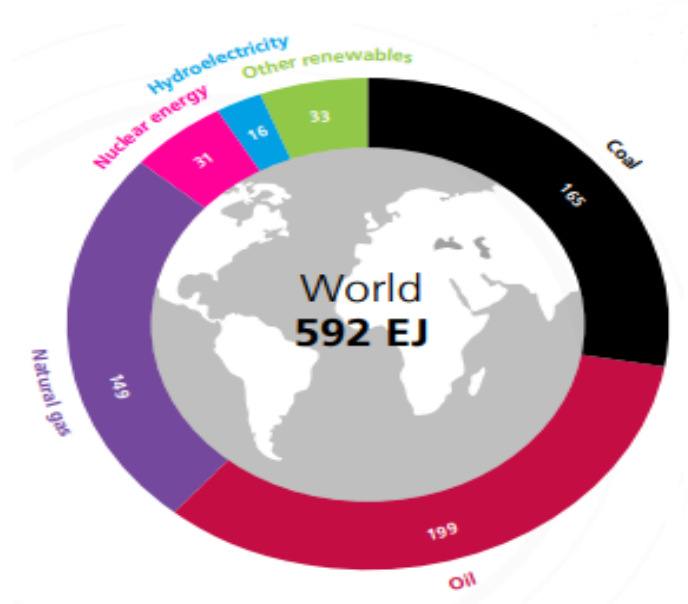
- Investigar os problemas com a matriz energética, tanto brasileira como mundial;
- Apresentar e descrever a Síntese de Fischer-Tropsch como alternativa para uma mudança no modo de obtenção dos hidrocarbonetos, propondo mudança nessa matriz;
- Discutir sobre os produtos formados e os catalisadores utilizados na reação;
- Dissertar sobre o processo de hidroprocessamento de hidrocarbonetos e apresentar as suas vantagens;
- Expor a importância do hidroprocessamento e as melhores condições para uma implementação de sucesso;
- Analisar qual a melhor maneira de obter os catalisadores ideais para os dois processos, sendo um catalisador híbrido para fazer as duas funções em apenas um processo ou dois catalisadores diferentes para fazer em dois processos;
- Análise da viabilidade e aplicabilidade do processo.

2 CONTEXTO ENERGÉTICO E A BUSCA POR COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

2.1 A MATRIZ ENERGÉTICA GLOBAL: HEGEMONIA FÓSSIL E RISCOS ESTRATÉGICOS

A análise da matriz energética mundial revela um sistema profundamente enraizado no consumo de combustíveis fósseis. Relatórios recentes da *International Energy Agency* (IEA) e do *Energy Institute* (EI) indicam que, em 2024, o petróleo, o gás natural e o carvão mineral, somados, foram responsáveis por suprir aproximadamente 86,5% de toda a demanda de energia primária do planeta, como podemos ver no Gráfico 1, uma ligeira redução de apenas dois pontos percentuais em uma década, o que demonstra a lentidão da transição energética em escala global (IEA, 2024). O petróleo, em particular, preserva sua posição hegemônica como a fonte de energia mais consumida, sendo o pilar que sustenta o setor de transportes em praticamente todos os países (EI, 2025).

Gráfico 1 – Matriz energética mundial de 2024



Fonte: EI, Energy Institute (2025, p. 6).

Essa expressiva dependência do petróleo não representa apenas um desafio ambiental, mas também um risco estratégico contínuo para a segurança energética global. A concentração geográfica da produção e das reservas de petróleo em um número limitado de países cria uma vulnerabilidade intrínseca a instabilidades políticas e conflitos. Eventos recentes, como a

guerra na Ucrânia e as tensões no Oriente Médio, expuseram as fragilidades do sistema, causando choques de oferta e uma volatilidade de preços que impacta diretamente a economia de nações importadoras. Agravando este cenário, grande parte do comércio mundial de petróleo e gás natural liquefeito (GNL) depende da passagem por pontos de estrangulamentos marítimos, como o Estreito de Ormuz, onde qualquer interrupção pode ter consequências drásticas no abastecimento global (IEA, 2024). Portanto, a busca por rotas tecnológicas que permitam a produção de combustíveis líquidos a partir de fontes locais e diversificadas transcende a pauta climática, tornando-se uma questão de soberania e estabilidade econômica (Gehrke; Goretti; Ávila, 2021; IEA, 2024).

A crise energética global desencadeada pela invasão da Ucrânia pela Rússia evidenciou a vulnerabilidade do sistema energético atual diante de eventos geopolíticos, além de demonstrar como flutuações nos preços da energia podem impactar significativamente os consumidores. Embora os efeitos imediatos dessa crise tenham se atenuado, o aumento das tensões no Oriente Médio e os ataques a embarcações no Mar Vermelho continuam a lembrar que eventos globais podem desestabilizar os mercados de energia (IEA, 2024).

As principais rotas marítimas seguem sendo fundamentais para o funcionamento dos mercados globais de petróleo e gás. A segurança da navegação em passagens estratégicas, como o Estreito de Malaca e o Estreito de Ormuz, é essencial. O Estreito de Malaca, em particular, desempenha um papel crucial no comércio internacional desses combustíveis, e sua importância deve crescer ainda mais. Espera-se que o volume de petróleo que transita por essa rota aumente de 24 milhões de barris por dia (mb/d), equivalente a 55% do comércio global, para 28 mb/d. Já os fluxos de GNL devem dobrar, passando de 70 bilhões de metros cúbicos (bcm) em 2023 (12% do comércio global) para 140 bcm até 2050. Atualmente, cerca de 20% do petróleo e GNL comercializados mundialmente passam também pelo Estreito de Ormuz, participação que deve se manter estável no mesmo cenário. Qualquer interrupção nessas rotas pode provocar escassez de oferta e grande volatilidade nos preços. Um bloqueio total do Estreito de Ormuz, ainda que pouco provável, teria efeitos particularmente severos, dada a escassez de rotas alternativas e o fato de que a maior parte da capacidade ociosa da OPEP seria comprometida (IEA, 2024).

Diante desse cenário de incerteza e fragmentação global, muitos países têm buscado fortalecer suas capacidades internas de produção de energia limpa. Iniciativas como a *Inflation Reduction Act*, nos Estados Unidos, e a *Net Zero Industry Act*, na União Europeia, preveem incentivos significativos à produção doméstica. Desde 2020, cerca de 10% dos mais de US\$ 2 trilhões investidos por governos em energia limpa em todo o mundo estão atrelados a

exigências de conteúdo local. Além disso, algumas nações vêm adotando medidas comerciais — como tarifas, ações antidumping (contra a venda de produtos abaixo do custo de produção) e subsídios compensatórios — para enfrentar práticas comerciais consideradas desleais no setor de energia limpa (IEA, 2024).

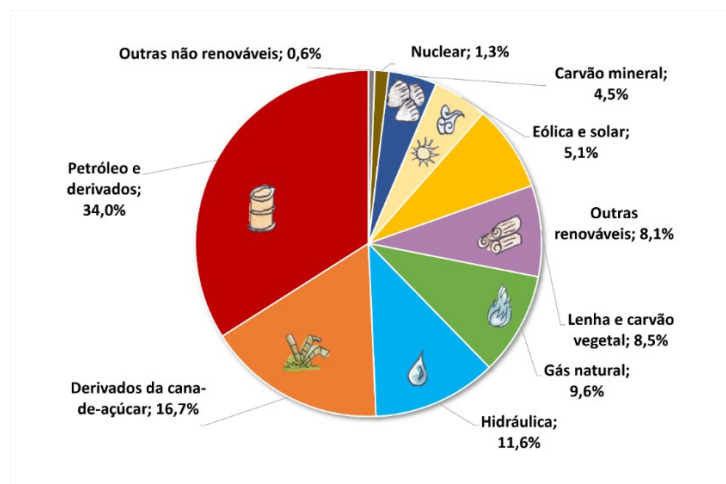
Nesse contexto de crescente busca por segurança energética, ganham destaque as tecnologias que permitem a produção local de combustíveis líquidos a partir de recursos internos, como o gás natural. A rota tecnológica GTL (*Gas-to-Liquids*), baseada na síntese de Fischer-Tropsch, surge como uma alternativa estratégica para valorizar reservas nacionais de gás, reduzir a dependência de importações de petróleo e diminuir a exposição a oscilações de preços e a riscos geopolíticos associados às rotas comerciais marítimas (IEA, 2024; EI, 2025).

2.2 O CENÁRIO BRASILEIRO E A BUSCA POR ALTERNATIVAS

O Brasil apresenta um quadro energético particular e, de certa forma, paradoxal. O país é frequentemente citado como um exemplo positivo devido à sua matriz elétrica altamente renovável, impulsionada historicamente pela geração hidrelétrica e, mais recentemente, pela expansão das fontes eólica e solar (Gehrke; Goretti; Ávila, 2021). No entanto, ao se analisar a matriz energética total, que engloba todos os usos de energia, incluindo o setor de transportes, a realidade é diferente. Os derivados de petróleo, como o óleo diesel, a gasolina e o querosene de aviação (QAV), ainda representam a maior parcela do consumo final de energia, evidenciando a forte dependência do setor de transportes em relação aos combustíveis fósseis (Carvalho, 2006; Gehrke; Goretti; Ávila, 2021).

Apesar do aumento crescente da biomassa como fonte geradora de energia, a matriz energética brasileira no ano de 2024 ainda apresentava como principais fontes o petróleo e seus derivados, com 34%, seguido dos derivados da cana-de-açúcar, hidráulica e gás natural, com participação de 16,7%, 11,6% e 9,6%, respectivamente, de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (2025), conforme o Gráfico 2. Ressalta-se que matriz energética e matriz elétrica são conceitos diferentes, já que o segundo diz respeito às fontes geradoras de energia elétrica, apenas. E se fossemos falar sobre a matriz elétrica brasileira, falaríamos de 84,4% de energia renovável.

Gráfico 2 – Matriz energética brasileira de 2024



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2025.

A descarbonização do setor de transportes é, portanto, um dos maiores desafios para o Brasil. Enquanto veículos leves podem gradualmente migrar para a eletrificação, setores como o transporte de cargas pesadas, o transporte marítimo e, principalmente, a aviação comercial, são considerados "*hard-to-abate*", ou seja, de difícil abatimento de emissões. Para esses segmentos, a densidade energética dos combustíveis líquidos é, por enquanto, insubstituível. Para setores de descarbonização complexa, como o da aviação, os combustíveis sustentáveis de aviação (SAF) surgem como a solução mais viável a curto e médio prazo (Marreco, 2022). A viabilidade dessas novas rotas produtivas é intensamente investigada através de análises tecno-econômicas (TEA), que avaliam os custos de produção, e Análises de Ciclo de Vida (ACV), que quantificam o impacto ambiental, como o potencial de aquecimento global, em comparação com o querosene de origem fóssil (Mansy *et al.*, 2025).

A grande vantagem estratégica do SAF, incluindo aquele produzido pela rota Fischer-Tropsch, é sua característica "*drop-in*". Isso significa que ele possui uma composição química que o torna totalmente compatível com os motores e a infraestrutura de abastecimento (dutos, tanques, caminhões) já existentes nos aeroportos. Essa compatibilidade elimina a necessidade de investimentos massivos em novas frotas de aeronaves ou em uma nova logística de distribuição, o que acelera e viabiliza economicamente a transição. Nesse contexto, o desenvolvimento de tecnologias como a síntese de Fischer-Tropsch, capaz de converter diversas matérias-primas nacionais em SAF de alta qualidade, posiciona-se como um caminho fundamental para o Brasil avançar em suas metas de sustentabilidade e, ao mesmo tempo, fortalecer sua segurança energética (Marreco, 2022; Mansy *et al.*, 2025).

3 A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH COMO FONTE DE HIDROCARBONETOS

3.1 BREVE HISTÓRICO E RELEVÂNCIA DO PROCESSO

As principais aplicações da síntese de Fischer-Tropsch ocorreram em quatro países ao longo do tempo. A Alemanha foi pioneira no desenvolvimento da tecnologia, sendo o local de sua criação e das primeiras implementações. Em seguida, os Estados Unidos passaram a explorar o processo, impulsionados pelo interesse da empresa Standard Oil. Paralelamente, na década de 1940, o Japão também realizou experimentos voltados à produção de combustíveis sintéticos. Por fim, destaca-se a experiência da África do Sul, marcada pela criação da estatal Sasol na primeira metade da década de 1950. Esta última merece atenção especial, pois a empresa não apenas sobreviveu ao passar das décadas, como também continua ativa e desempenha um papel relevante no atual renascimento e crescente interesse pelo processo da síntese de Fischer-Tropsch (Fabiano, 2006).

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) é uma tecnologia cuja história está intrinsecamente ligada a cenários de instabilidade geopolítica e à busca por segurança energética. Sua origem remonta à Alemanha da década de 1920, um país com abundantes reservas de carvão, mas escassos recursos de petróleo. Nesse contexto de vulnerabilidade estratégica, os pesquisadores alemães Franz Fischer e Hans Tropsch desenvolveram, em 1923, o processo catalítico que viria a levar seus nomes. A primeira planta comercial entrou em operação em 1935 e, em 1938, a Alemanha já contava com nove unidades industriais, que foram fundamentais para abastecer o esforço de guerra alemão durante a Segunda Guerra Mundial. Com o fim do conflito e o surgimento de petróleo barato vindo do Oriente Médio, o interesse global na tecnologia diminuiu drasticamente e as plantas alemãs foram desativadas (Fabiano, 2006; Santos, 2012; Silva, 2019).

Após a guerra, o interesse pela tecnologia migrou brevemente para outros países. Nos Estados Unidos, a Standard Oil liderou uma experiência norte-americana, mas o projeto foi eventualmente abandonado por não conseguir competir economicamente com o petróleo de baixo custo. Paralelamente, na década de 1940, o Japão também realizou experimentos para a produção de combustíveis sintéticos, embora com menor escala (Fabiano, 2006).

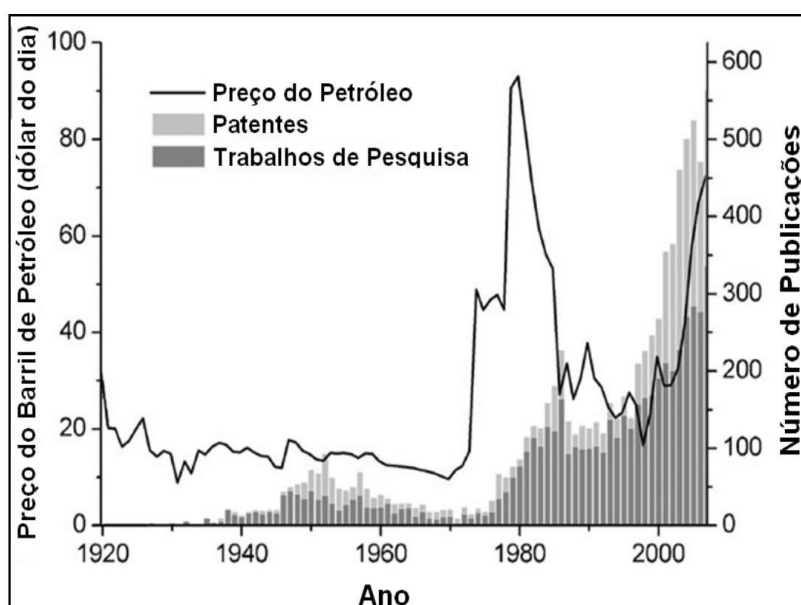
A experiência mais duradoura e significativa, no entanto, ocorreu na África do Sul. Motivada pela necessidade de autossuficiência energética frente aos embargos de petróleo impostos como sanção ao regime do Apartheid, foi criada a estatal Sasol em 1950. A empresa

desenvolveu a tecnologia FT em larga escala, construindo três grandes complexos industriais (Sasol I, II e III) que chegaram a suprir uma parcela considerável da demanda sul-africana por gasolina e diesel. A Sasol merece atenção especial, pois foi a única empresa que manteve a tecnologia em operação contínua ao longo das décadas, tornando-se líder mundial e peça-chave no ressurgimento do interesse pelo processo (Santos, 2012; Silva, 2019).

A partir da década de 1990, a síntese de Fischer-Tropsch voltou a atrair a atenção global. Esse renascimento foi impulsionado por uma combinação de fatores: a crescente volatilidade nos preços do petróleo, a descoberta de grandes reservas de gás natural em locais remotos — o que viabilizou a rota GTL — e o aumento das pressões ambientais, como o Protocolo de Kyoto e legislações mais rígidas de controle de poluição. Assim, uma tecnologia nascida de uma necessidade estratégica do século XX encontrou um novo propósito no século XXI, como uma rota para monetizar gás natural e produzir combustíveis mais limpos (Smit; Weckhuysen, 2008; Lin *et al.*, 2022).

Ao longo do tempo, observa-se que o aumento de pesquisas e patentes relacionadas a síntese de Fischer-Tropsch tende a acompanhar os períodos de alta nos preços do petróleo (Smit; Weckhuysen, 2008), conforme ilustrado no Gráfico 3.

Gráfico 3 – Relação entre o preço do barril do petróleo com o número de patentes e trabalhos de pesquisas relacionados a Síntese de Fischer-Tropsch

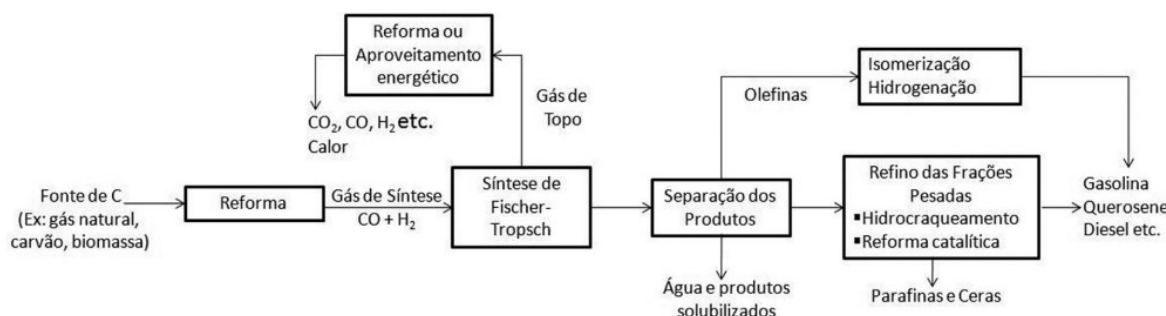


Fonte: adaptado de Smit, Weckhuysen (2008).

Além de oferecer uma alternativa aos combustíveis convencionais, a SFT facilita a maior exploração de gás natural, uma vez que cerca de 40% das reservas globais estão em áreas

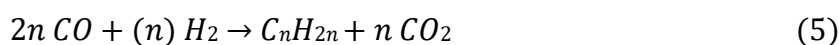
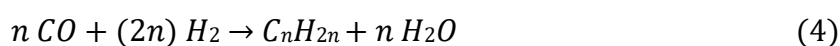
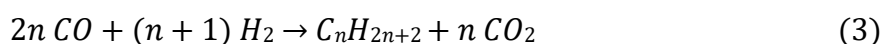
de difícil acesso logístico. No entanto, com a reação de "*gas to liquid*", ocorre a conversão de hidrocarbonetos para a fase líquida, como mostrado nas Equações 1 e 2, o que simplifica o transporte. Embora a matéria-prima seja derivada de combustíveis fósseis, os produtos resultantes são considerados "limpos", devido à sua alta pureza e à presença reduzida de contaminantes, como o enxofre, que ao ser queimado pode gerar poluentes. Além disso, o gás de síntese pode ser obtido não apenas a partir de gás natural, mas também de biomassa, tornando o processo ainda mais sustentável (Yakovenko *et al.*, 2020; Neuner *et al.*, 2022), uma planta de GTL ou BTL pode ser simplificada pelo fluxograma da Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma simplificado de uma planta *Gas-to-Liquid* ou *Biomass-to-Liquid*



Fonte: Ramos (2011, p. 1705).

Embora a Equação 2 seja a principal reação representativa do processo Fischer-Tropsch, outras reações também ocorrem nos reatores. A Equação 3, por exemplo, leva à formação de parafinas (alcanos) e CO_2 , enquanto as Equações 4 e 5 estão relacionadas à produção de olefinas (alcenos). A Equação 6, conhecida como Reação de Shift, juntamente com a Equação 2, compõe o conjunto das reações principais. Além disso, ocorrem reações paralelas, como a formação de álcoois, a oxidação dos metais nos catalisadores, a geração de carbeto metálicos e a Reação de Boulevard, na qual duas moléculas de monóxido de carbono formam uma molécula de dióxido de carbono (Silva, 2019).



As reações que geram parafinas e olefinas são classificadas como reações de polimerização, nas quais ocorre a propagação de cadeias que podem conter até 100 átomos de carbono. A seletividade dos produtos é influenciada pelos catalisadores, que controlam tanto a propagação quanto a terminação dessas cadeias. Para garantir uma conversão eficiente dos reagentes, o uso de um catalisador é essencial. Os metais mais comuns no processo Fischer-Tropsch são cobalto (Co), rutênio (Ru), níquel (Ni) e ferro (Fe), sendo o ferro o mais popular devido ao seu baixo custo e ampla disponibilidade (Silva, 2019). Cada um desses metais apresenta vantagens e desvantagens. Catalisadores à base de Co têm maior vida útil, maior produção de alcanos lineares e conversão mais eficiente, mas são caros e sensíveis ao CO_2 . Já os catalisadores à base de ferro são mais econômicos, porém, são menos seletivos (Santos, 2012).

A relevância da síntese de Fischer-Tropsch no cenário atual está diretamente ligada à urgente necessidade de descarbonização do setor aéreo, um dos principais emissores de gases de efeito estufa. A principal solução viável a curto e médio prazo é o uso de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF), produzidos a partir da SFT, especialmente por serem "*drop-in*", ou seja, compatíveis com a infraestrutura e as aeronaves já existentes (Marreco, 2022; Mansy *et al.*, 2025).

Nesse contexto, a rota Fischer-Tropsch se destaca como uma plataforma tecnológica estratégica por diversas razões. Primeiramente, sua notável flexibilidade permite a utilização de uma ampla variedade de matérias-primas. Além disso, o processo se sobressai pela alta seletividade e qualidade dos produtos, gerando um querosene de aviação parafínico e isento de contaminantes, com um aproveitamento que pode chegar a quase 100% do óleo sintético produzido (Marreco, 2022).

3.2 CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS PRIMÁRIOS DA FT

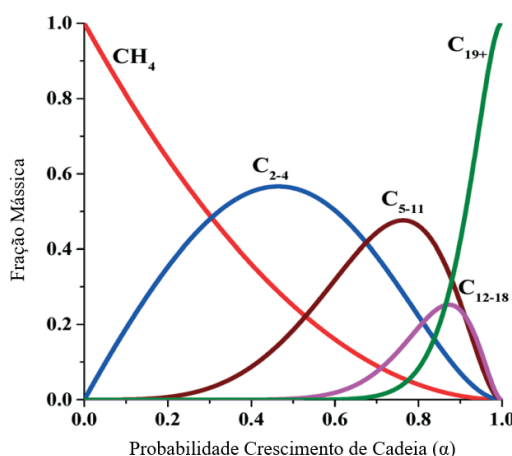
A síntese de Fischer-Tropsch é um processo de polimerização que ocorre na superfície de um catalisador, convertendo gás de síntese (H_2 e CO) em uma ampla gama de hidrocarbonetos (Steynberg; Dry, 2004). A composição exata dessa mistura de produtos depende fortemente do tipo de catalisador utilizado (tipicamente à base de ferro ou cobalto) e das condições operacionais (temperatura, pressão e razão H_2/CO) (Khodakov; Chu; Fongarland, 2007). Independentemente das condições, o produto bruto da SFT, conhecido como "*syncrude*", é caracterizado por ser majoritariamente composto por parafinas lineares (n-

alcanos) e olefinas (alcenos), com uma quantidade muito baixa ou nula de compostos aromáticos e de enxofre (Dry, 2001; Khodakov; Chu; Fongarland, 2007).

A distribuição de produtos por tamanho de cadeia na síntese de Fischer-Tropsch é geralmente descrita pelo modelo estatístico de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Este modelo trata a formação de hidrocarbonetos como um processo de polimerização por etapas na superfície do catalisador, onde uma cadeia em crescimento pode continuar a se propagar ou terminar seu crescimento e dessorver como um produto final (Markvoort *et al.*, 2012). O resultado dessa competição entre propagação e terminação é governado por um único parâmetro: a probabilidade de crescimento da cadeia, representada pela letra grega alfa (α).

O valor de α , que é uma função do tipo de catalisador e das condições reacionais, dita a seletividade para as diferentes faixas de hidrocarbonetos (Teimouri; Abatzoglou; Dalai, 2021). Valores baixos de α , por exemplo, aumentam a probabilidade de terminação da cadeia, resultando em uma maior produção de compostos leves, como metano e nafta. Em contraste, valores altos de α , tipicamente buscados em reatores com catalisadores de cobalto ou ferro de baixa temperatura, favorecem a propagação contínua da cadeia, levando à formação de produtos de alto peso molecular, como as ceras parafínicas (Khodakov; Chu; Fongarland, 2007; Smit; Weckhuysen, 2008), a distribuição de produtos de acordo com o modelo de Anderson-Schulz-Flory está exemplificada no Gráfico 4.

Gráfico 4 – Distribuição de produtos de acordo com o modelo de Anderson-Schulz-Flory (ASF)



Fonte: Adaptado de Yang (2017).

Uma limitação fundamental imposta pela distribuição ASF é que não é possível maximizar a produção da faixa de destilados médios (C_{10} - C_{20}) de forma isolada. Para atingir o alto valor de α necessário para minimizar a formação de metano (um produto de baixo valor),

a produção de uma quantidade significativa de ceras pesadas (C_{23+}) torna-se inevitável (Lin *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2024). Adicionalmente, o modelo ASF descreve um estado ideal, e em condições reais de processo, fatores como a heterogeneidade dos sítios catalíticos e, principalmente, a desativação do catalisador, podem causar desvios significativos desta distribuição ao longo do tempo (Mousavi *et al.*, 2015; Filip; Zámotný; Rauch, 2019). Na prática, o processo gera simultaneamente:

- Fração Gás: Hidrocarbonetos leves (C_1 - C_4), como metano e GLP.
- Fração Líquida: Nafta (C_5 - C_{10}), Querosene (C_{11} - C_{14}) e Diesel (C_{15} - C_{22}).
- Fração Ceras: Parafinas pesadas de cadeia longa (C_{23+}).

A fração de querosene de aviação, também conhecida como Querosene de Aviação Sustentável (SAF) quando de origem renovável, é tipicamente composta por hidrocarbonetos na faixa de C_8 a C_{16} , pois precisa adequar a densidade energética e as propriedades de fluxo a frio. Especificamente para os produtos derivados da síntese de Fischer-Tropsch, essa fração corresponde aproximadamente à faixa de C_{10} a C_{16} (Marreco, 2022) ou C_{11} a C_{14} (Klerk, 2011).

Além dos hidrocarbonetos, uma característica importante dos produtos da SFT, especialmente quando se utilizam catalisadores de ferro, é a presença de compostos oxigenados, como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que precisam ser removidos nas etapas subsequentes de refino (Klerk, 2011).

3.3 A NECESSIDADE DE REFINO DOS PRODUTOS

Apesar da alta pureza em relação a contaminantes como o enxofre, os produtos primários da síntese de Fischer-Tropsch não podem ser utilizados diretamente como combustíveis comerciais, tornando a etapa de refino (*upgrading*) indispensável (Bouchy *et al.*, 2009). A principal razão é que a distribuição de produtos não corresponde à demanda do mercado, e as propriedades desses produtos não atendem às especificações técnicas exigidas.

Nafta é o nome técnico dado à fração de hidrocarbonetos que destilam em uma faixa de ebulição específica, correspondendo aproximadamente a moléculas com 5 a 10 átomos de carbono (C_5 - C_{10}) (Klerk, 2011). A síntese de Fischer-Tropsch produz diretamente essa fração.

O problema da nafta do FT é a baixa octanagem, a gasolina que usamos nos carros precisa ter um alto número de octano para resistir à compressão no motor sem detonar prematuramente. O processo Fischer-Tropsch produz majoritariamente hidrocarbonetos de cadeia linear (parafinas lineares) (Bouchy *et al.*, 2009). A nafta composta por essas moléculas lineares tem um número de octano muito baixo, sendo inadequada para uso direto como gasolina em motores modernos (Liu; Murata; Sakanishi, 2011; Kungurova *et al.*, 2017).

O desafio central reside na natureza predominantemente linear das parafinas produzidas. As frações de diesel e querosene, por exemplo, possuem um excelente número de cetano, mas apresentam péssimas propriedades de fluxo a frio (alto ponto de névoa e de fluidez), o que pode levar ao congelamento do combustível e ao entupimento de filtros em baixas temperaturas (Brandão, 2015; Okonye *et al.*, 2021). A fração de ceras, que pode representar uma parcela significativa da produção, não possui aplicação direta como combustível e precisa ser convertida em produtos de maior valor agregado (Bouchy *et al.*, 2009).

Dessa forma, o refino via hidrocessamento é a chave para transformar essa corrente de hidrocarbonetos parafínicos em combustíveis de alta performance. O objetivo é quebrar as moléculas de cera em cadeias menores (hidrocrackeamento) e rearranjar as cadeias lineares em estruturas ramificadas (hidroisomerização), melhorando drasticamente as propriedades de fluxo a frio, densidade energética e o número de octano, e adequando os produtos às especificações do mercado (Klerk, 2011; Aljajan *et al.*, 2023).

4 FUNDAMENTOS DO HIDROPROCESSAMENTO

4.1 DEFINIÇÃO E OBJETIVOS

O hidroprocessamento é uma classe de processos catalíticos de refino que ocorrem sob altas pressões de hidrogênio e temperaturas elevadas, com o propósito fundamental de modificar e melhorar a qualidade de correntes de hidrocarbonetos (Aljajan *et al.*, 2023). No contexto da valorização dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch (SFT), o hidroprocessamento é a etapa-chave que converte os produtos primários da síntese, como as ceras e frações parafínicas, em combustíveis finais de alto valor agregado e que atendem às especificações do mercado (Bouchy *et al.*, 2009). Diferente do refino de petróleo, o hidroprocessamento de produtos da SFT lida com uma carga praticamente isenta de enxofre, nitrogênio e metais, mas rica em parafinas lineares e compostos oxigenados (Steynberg; Dry, 2004; Klerk, 2011). Os objetivos do hidroprocessamento da corrente de SFT são multifacetados e visam resolver as inadequações dos produtos brutos. Os principais objetivos são:

Ajuste do Peso Molecular: Converter as frações de ceras de cadeia muito longa (C_{23+}), que não possuem aplicação direta como combustível, em moléculas menores dentro da faixa de ebulição do diesel e do querosene de aviação, através de reações de quebra de ligações C-C (hidrocraqueamento) (Bouchy *et al.*, 2009; Okonye *et al.*, 2021).

Melhora das Propriedades de Fluxo a Frio: Transformar as parafinas lineares, que possuem altos pontos de congelamento, em isoparafinas (hidrocarbonetos ramificados) através de reações de rearranjo molecular (hidroisomerização). As isoparafinas possuem pontos de congelamento muito mais baixos, garantindo que o combustível permaneça fluido em baixas temperaturas (Duarte *et al.*, 2021; Aljajan *et al.*, 2023).

Saturação de Olefinas: Converter as olefinas (alcenos), que são formadas durante a SFT (especialmente com catalisadores de ferro), em parafinas através da adição de hidrogênio. A remoção das olefinas aumenta a estabilidade química e térmica do combustível final (Klerk, 2011).

Remoção de Compostos Oxigenados (Hidrodesoxigenação - HDO): Eliminar os compostos oxigenados (álcoois, aldeídos, etc.) que são coproduzidos na SFT, convertendo-os em hidrocarbonetos e água. Esta etapa é crucial para evitar problemas de corrosão e garantir a estabilidade do combustível (Steynberg; Dry, 2004).

Em suma, o objetivo final do hidroprocessamento é reestruturar quimicamente a corrente de produtos da SFT para maximizar o rendimento de frações de alto valor (diesel e

querosene) e garantir que suas propriedades, como número de cetano, densidade energética e, principalmente, propriedades de fluxo a frio, estejam em conformidade com as rigorosas especificações internacionais (Bouchy *et al.*, 2009; Klerk, 2011).

Estudos recentes se concentraram no desenvolvimento de catalisadores bifuncionais (híbridos), ao invés de fazer a SFT e o hidrocessamento em processos separados, para produzir combustíveis de alto desempenho a partir de CO e H₂ em uma única etapa. Esses catalisadores combinaram as funções de síntese (hidrogenação de metais) e hidrocessamento (zeólitas ou estruturas semelhantes a zeólitas que têm potencial para oligomerização, hidrocrackeamento, isomerização, aromatização e hidrogenação sob condições de síntese FT). Os pesquisadores enfrentaram uma série de desafios de processos relacionados à criação e à utilização de várias formas de catalisadores (compostos ou estruturados). Conforme observado na maioria dos estudos, a eficiência de produção dos componentes do combustível está bem correlacionada com a proximidade dos locais de síntese de FT com os locais ácidos e pode ser ajustada pela promoção (Yakovenko *et al.*, 2021).

É importante ressaltar que, embora este trabalho foque na aplicação do hidrocessamento para os produtos da Síntese de Fischer-Tropsch, esta tecnologia é uma plataforma versátil para a produção de biocombustíveis avançados a partir de outras fontes. A aplicação mais notável é na rota HEFA (Hidrocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos), onde o hidrocessamento é utilizado para converter matérias-primas como óleos vegetais e gorduras animais em diesel renovável (HVO – Óleo Vegetal Hidrotratado) e bioquerosene de aviação (HEFA-SPK). Assim como na rota SFT, o objetivo é remover o oxigênio e ajustar as propriedades de fluxo a frio do produto através de reações de hidroisomerização (Starck, 2016).

4.2 PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVIDAS

4.2.1 Hidrotratamento

O hidrotratamento, no contexto dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch (SFT), refere-se a um conjunto de reações catalíticas brandas cujo principal objetivo é "limpar" e estabilizar a corrente de hidrocarbonetos antes das etapas mais severas de conversão (Klerk, 2011). Diferentemente do hidrotratamento de frações de petróleo, que foca primariamente na remoção de enxofre (HDS) e nitrogênio (HDN), o processo aplicado aos produtos da SFT tem alvos diferentes, uma vez que a corrente sintética é caracterizada pela ausência desses contaminantes (Steynberg; Dry, 2004).

A saturação de olefinas é um dos principais objetivos do hidrotratamento. A síntese de Fischer-Tropsch, especialmente quando utiliza catalisadores à base de ferro, produz uma quantidade significativa de olefinas (hidrocarbonetos com duplas ligações) (Klerk, 2011). Essas olefinas são indesejáveis nos combustíveis finais porque são quimicamente reativas e podem polimerizar, formando gomas e depósitos que afetam a estabilidade de armazenamento do combustível (Steynberg; Dry, 2004). O hidrotratamento promove a hidrogenação dessas duplas ligações, convertendo as olefinas em parafinas (alcanos), que são muito mais estáveis. Esta é uma reação relativamente fácil e que ocorre em condições brandas de processo (Klerk, 2011).

Já a remoção de compostos oxigenados (hidrodesoxigenação - HDO) é o segundo principal objetivo do hidrotratamento. Os catalisadores de ferro e, em menor grau, os de cobalto, também produzem uma variedade de compostos oxigenados, como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (Steynberg; Dry, 2004; Bouchy *et al.*, 2009). Esses compostos são problemáticos, pois podem ser corrosivos e afetam a estabilidade do combustível. A hidrodesoxigenação é a reação que remove o átomo de oxigênio desses compostos, geralmente na forma de água (H_2O), convertendo-os em seus hidrocarbonetos correspondentes (Klerk, 2011).

Em muitos esquemas de refino, o hidrotratamento não é necessariamente uma unidade separada, mas ocorre simultaneamente nas mesmas condições das reações de hidroisomerização e hidrocrackeamento, utilizando o mesmo catalisador bifuncional. A etapa é, no entanto, conceitualmente distinta e fundamental para garantir a qualidade e a estabilidade dos produtos (Bouchy *et al.*, 2009).

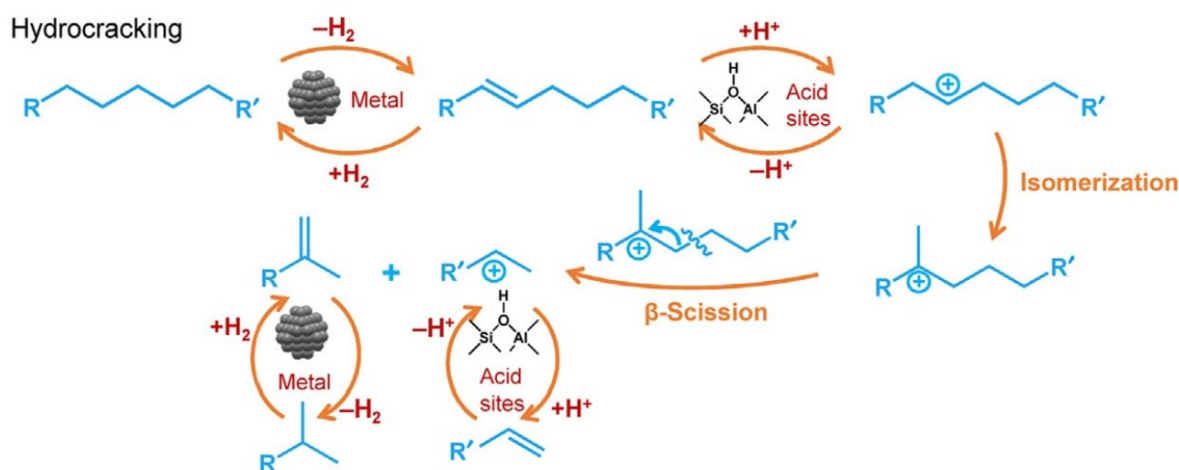
4.2.2 Hidrocrackeamento

O hidrocrackeamento é um dos processos mais importantes na valorização dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch, especialmente para o processamento da fração de ceras, que pode compor uma parcela significativa da produção total (Nyholm; Toppinen; Saxén, 2025). Esta reação consiste na quebra catalítica de moléculas de hidrocarbonetos de cadeia longa em moléculas menores, na presença de hidrogênio e sob altas temperaturas e pressões (Klerk, 2011). O principal objetivo do hidrocrackeamento é converter as ceras de baixo valor agregado (C_{23+}) em produtos dentro da faixa de ebulição dos destilados médios, como o diesel e o querosene de aviação, que possuem alto valor comercial (Okonye *et al.*, 2021).

O mecanismo do hidrocraqueamento em catalisadores bifuncionais (que serão detalhados no Capítulo 5) envolve uma sinergia entre sítios metálicos e sítios ácidos. O processo pode ser simplificado nas seguintes etapas:

As parafinas de cadeia longa são desidrogenadas nos sítios metálicos do catalisador (geralmente um metal nobre como a platina), formando olefinas intermediárias (Cheng *et al.*, 2017). Essas olefinas migram para os sítios ácidos do suporte (tipicamente uma zeólita), onde são protonadas para formar um íon carbênio (Steynberg; Dry, 2004). O íon carbênio, que é um intermediário altamente reativo, sofre uma quebra em sua cadeia, um processo conhecido como craqueamento por β -cisão, gerando uma olefina menor e um novo íon carbênio menor (Klerk, 2011). A olefina menor desorve do sítio ácido e é subsequentemente hidrogenada de volta a uma parafina nos sítios metálicos (Cheng *et al.*, 2017), o que fica mais claro na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo do hidrocraqueamento



Fonte: Cheng, *et al.* (2017, p. 176).

A severidade do processo (temperatura, pressão e tempo de residência) é um fator crucial que controla a extensão da quebra molecular. Um hidrocraqueamento brando favorece a produção de destilados médios, enquanto um hidrocraqueamento severo pode levar à produção excessiva de produtos mais leves, como GLP e nafta, o que geralmente não é desejado (Bouchy *et al.*, 2009). O grande desafio do hidrocraqueamento é, portanto, controlar as condições reacionais e as propriedades do catalisador para maximizar a seletividade aos produtos na faixa de interesse (diesel e querosene), minimizando a formação de gases e frações leves (Okonye *et al.*, 2021).

4.2.3 Hidroisomerização

Ao abordar a etapa de hidroisomerização, é fundamental compreender o conceito de isomeria. A palavra "isomeria" vem do grego, onde "iso" significa "mesmo" e "meros" se refere a "partes iguais". Esse fenômeno descreve a capacidade de moléculas com a mesma fórmula se organizarem espacialmente de formas diferentes, o que provoca variações em suas propriedades físicas e químicas. Esse conceito é extremamente relevante na indústria em geral, sendo utilizado na síntese de compostos com propriedades específicas, no desenvolvimento de novos medicamentos e na análise e identificação de substâncias (Correia *et al.*, 2010).

Neste estudo, a isomerização em foco é a hidroisomerização, que ocorre na presença de H_2 e, assim como na formação de hidrocarbonetos, envolve um catalisador metálico. Esses catalisadores são chamados de bifuncionais, pois possuem uma fase metálica suportada por uma fase com propriedades ácidas, geralmente composta por zeólitas. As zeólitas são estruturas poliméricas formadas por aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos, conhecidas por sua seletividade. Elas têm sido amplamente utilizadas devido à sua alta porosidade, o que aumenta sua área superficial interna, permitindo a seleção de moléculas com base no tamanho (Brandão, 2015).

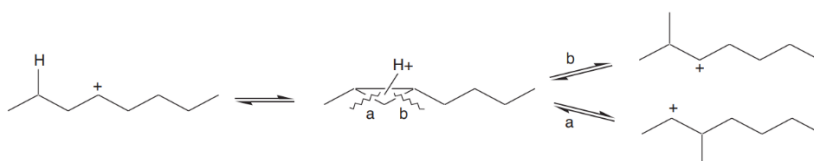
A hidroisomerização é indiscutivelmente a reação mais crítica para adequar os produtos da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) às especificações dos combustíveis modernos, especialmente o diesel, o querosene de aviação e a gasolina (Aljajan *et al.*, 2023). Enquanto o hidrocrackeamento ajusta o tamanho das moléculas, a hidroisomerização foca em modificar sua forma. O processo consiste no rearranjo catalítico do esqueleto de carbono das n-parafinas (lineares) para formar isoparafinas (ramificadas), na presença de hidrogênio (Correia *et al.*, 2010; Duarte *et al.*, 2021).

O principal objetivo desta reação é melhorar drasticamente as propriedades de fluxo a frio do combustível. As n-parafinas, por terem uma estrutura linear e simétrica, tendem a se empacotar de forma organizada e cristalizar em temperaturas relativamente altas, o que leva a um alto ponto de névoa e de fluidez. Isso é um problema grave, pois o combustível pode solidificar e entupir filtros e linhas de alimentação em climas frios. As isoparafinas, por outro lado, com suas ramificações, possuem um "desarranjo" molecular que dificulta a cristalização, resultando em pontos de congelamento muito mais baixos (Brandão, 2015; Aljajan *et al.*, 2023).

O mecanismo da hidroisomerização ocorre, assim como o do hidrocrackeamento, em catalisadores bifuncionais. As n-parafinas são inicialmente desidrogenadas nos sítios metálicos

(ex: platina) para formar olefinas, que então se movem para os sítios ácidos de um suporte poroso (ex: uma zeólita) para formar íons carbênio (Cheng *et al.*, 2017). A etapa que define a isomerização é o rearranjo deste íon carbênio para uma estrutura ramificada, que é termodinamicamente mais estável. O íon carbênio isomerizado então retorna ao sítio metálico para ser hidrogenado, formando a isoparafina final (Klerk, 2011), podemos verificar o mecanismo na Figura 3.

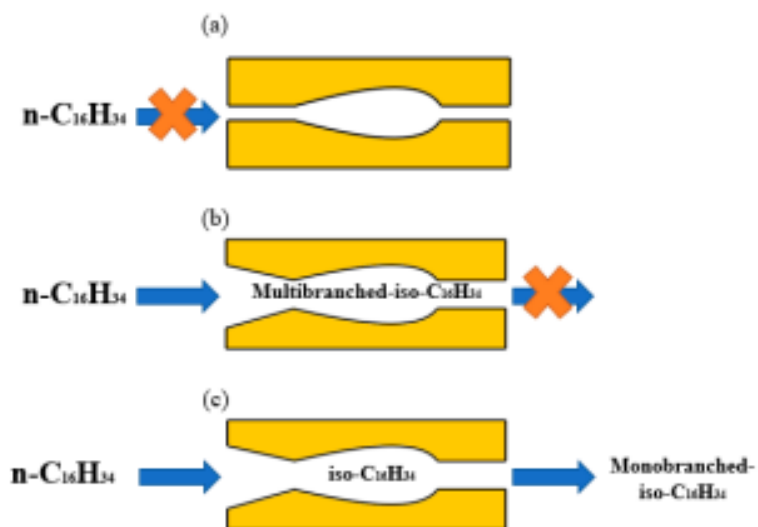
Figura 3 – Mecanismo da hidroisomerização



Fonte: Bouchy *et al.* (2009, p. 94).

Um conceito fundamental na hidroisomerização é a seletividade de forma (*shape selectivity*), imposta pela estrutura dos poros do suporte catalítico. Catalisadores com poros de diâmetro específico, como as zeólitas de 10 anéis (ex: ZSM-22), favorecem a formação de isômeros monorramificados, que oferecem um excelente balanço entre a melhora das propriedades de fluxo a frio e a manutenção de um alto número de cetano (Brandão, 2015), a seletividade de forma está exemplificada na Figura 4. O desafio do processo é maximizar a reação de hidroisomerização e, ao mesmo tempo, minimizar a reação concorrente de hidrocrackeamento, que também ocorre nos sítios ácidos e leva à perda de rendimento para produtos mais leves (Bouchy *et al.*, 2009).

Figura 4 – Representação da seletividade da forma da zeólita



Fonte: Aljajan, *et al.* (2023, p. 1363).

5 ABORDAGENS CATALÍTICAS PARA O HIDROPROCESSAMENTO DE PRODUTOS DE FT

5.1 A ROTA CONVENCIONAL: PROCESSO DE DUAS ETAPAS

A produção de combustíveis líquidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) em escala industrial é, convencionalmente, estruturada como um processo de múltiplas etapas, sendo a separação entre a síntese e o refino a característica mais fundamental (Yakovenko *et al.*, 2021). Esta abordagem, que podemos definir como a rota convencional de duas etapas, consiste em realizar a conversão do gás de síntese e a subsequente valorização (upgrading) dos produtos em reatores e unidades operacionais distintas e sequenciais (Steynberg; Dry, 2004).

Na primeira etapa, o gás de síntese ($H_2 + CO$) é alimentado em um reator de Fischer-Tropsch, onde entra em contato com um catalisador à base de ferro ou cobalto para ser convertido em uma ampla gama de hidrocarbonetos, conhecida como "*syncrude*" ou óleo cru sintético (Bouchy *et al.*, 2009). Após sair do reator de síntese, esta corrente de produtos é resfriada e direcionada a um sistema de separação, onde é fracionada de acordo com os pontos de ebulição em gases leves, nafta, destilados médios (diesel e querosene) e uma fração pesada de ceras parafínicas (Klerk, 2011).

Na segunda etapa, as frações que não atendem às especificações de mercado, principalmente as ceras, os destilados pesados e a nafta, são então encaminhadas para uma unidade de refino dedicada: o reator de hidrocessamento (Bouchy *et al.*, 2009). É nesta segunda unidade, fisicamente separada da primeira, que as reações de hidrocrackeamento e hidroisomerização ocorrem. A principal razão para esta separação reside no fato de que a síntese de FT e o hidrocessamento possuem condições operacionais ótimas (temperatura, pressão, composição da alimentação) e catalisadores fundamentalmente diferentes e, muitas vezes, incompatíveis entre si (Klerk, 2011; Yakovenko *et al.*, 2021). A rota de duas etapas permite, portanto, que cada processo seja otimizado de forma independente, garantindo máxima eficiência, seletividade e vida útil para cada catalisador, o que representa a abordagem mais robusta e comercialmente estabelecida até hoje (Steynberg; Dry, 2004).

5.2 CATALISADORES BIFUNCIONAIS PARA A ETAPA DE HIDROPROCESSAMENTO

Conforme estabelecido, a rota convencional de refino dos produtos da SFT utiliza uma unidade de hidrocessamento dedicada. O coração desta unidade é o catalisador bifuncional,

um material heterogêneo projetado para promover as múltiplas reações necessárias para a conversão das parafinas lineares em combustíveis de alta qualidade (Klerk, 2011). O termo "bifuncional" refere-se à presença de dois tipos distintos de sítios catalíticos no mesmo material: uma função metálica e uma função ácida, que atuam de forma cooperativa para executar as etapas do mecanismo reacional (Steynberg; Dry, 2004; Cheng *et al.*, 2017).

O sucesso da conversão depende de uma íntima proximidade entre esses dois tipos de sítios, permitindo que os intermediários reacionais formados em um tipo de sítio migrem e reajam no outro (Bouchy *et al.*, 2009). A função metálica, geralmente composta por um metal nobre, é responsável pelas reações de hidrogenação e desidrogenação. Por outro lado, a função ácida, proporcionada por um suporte de alta área superficial como uma zeólita, é onde ocorrem as reações de quebra (craqueamento) e rearranjo do esqueleto de carbono (isomerização) (Aljajan *et al.*, 2023).

O balanço preciso entre a atividade dessas duas funções é o parâmetro mais crítico no projeto de um catalisador de hidroprocessamento eficiente. Um desequilíbrio pode levar a uma seletividade indesejada, como a produção excessiva de gases por reações de craqueamento muito intensas (acidez excessiva) ou a inibição da isomerização por hidrogenação completa dos intermediários (atividade metálica excessiva) (Klerk, 2011; Brandão, 2015). Nas seções seguintes, cada uma dessas funções será detalhada.

5.2.1 Tipos De Metais Ativos

A função metálica do catalisador bifuncional desempenha o papel crucial de gerenciar as reações de hidrogênio, ou seja, as etapas de desidrogenação e hidrogenação que iniciam e finalizam a sequência reacional do hidroprocessamento (Brandão, 2015). A escolha do metal ativo e suas propriedades, como o tamanho da partícula e a quantidade depositada no suporte (carga metálica), têm um impacto direto na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador (Aljajan *et al.*, 2023).

Os metais mais amplamente estudados e utilizados para esta finalidade são os metais nobres, com destaque para a Platina (Pt) e, em menor grau, o Paládio (Pd). A platina é frequentemente o metal de escolha devido à sua altíssima atividade intrínseca para as reações de hidrogenação/desidrogenação, o que permite o uso de baixas cargas metálicas (tipicamente entre 0,3% e 1,0% em peso) e confere ao catalisador uma excelente estabilidade contra a desativação (Klerk, 2011; Okonye *et al.*, 2021). A sua alta atividade garante que as olefinas

intermediárias, formadas a partir das parafinas, sejam geradas em concentração suficiente para alimentar as reações nos sítios ácidos do suporte (Steynberg; Dry, 2004).

O paládio também é uma alternativa viável, embora geralmente exija cargas metálicas um pouco maiores para atingir uma atividade comparável à da platina em reações de hidroisomerização (Aljajan *et al.*, 2023). Além dos metais nobres, metais de transição não nobres, como Níquel (Ni), Molibdênio (Mo) ou Tungstênio (W), frequentemente na forma sulfetada, também são empregados em processos de hidrocrackeamento, especialmente em ambientes de refino de petróleo onde a presença de enxofre é uma realidade (Carvalho, 2006). No entanto, para o hidrocessamento "limpo" dos produtos da SFT, que são isentos de enxofre, os metais nobres como a platina são preferidos por sua maior atividade e por não necessitarem de um ambiente sulfetado para manter sua estabilidade (Duarte *et al.*, 2021).

A dispersão do metal sobre o suporte é outro fator crítico. Uma alta dispersão, resultando em nanopartículas metálicas pequenas e bem distribuídas, maximiza a interface entre as funções metálica e ácida, o que é essencial para a eficiência do catalisador bifuncional. Uma má dispersão pode criar "zonas mortas" no catalisador e favorecer reações indesejadas, como a hidrogenólise, que é a quebra excessiva de ligações C-C gerando metano (Cheng *et al.*, 2017; Duarte *et al.*, 2021).

A mesma lógica de catálise bifuncional é aplicada no hidrocessamento da rota HEFA. O processo também utiliza catalisadores com uma função metálica (tipicamente Níquel-Molibdênio ou metais nobres) para as reações de hidrogenação e desoxigenação, e um suporte ácido para as reações de isomerização e craqueamento, visando a produção de combustíveis com excelentes propriedades de frio (Starck, 2016). Isso demonstra a centralidade e a flexibilidade da tecnologia de catálise bifuncional no refino moderno de biocombustíveis.

5.2.2 Tipos De Suportes Ácidos

A função ácida do catalisador bifuncional é desempenhada pelo suporte, um material poroso de alta área superficial sobre o qual a fase metálica é dispersa. É nos sítios ácidos do suporte que ocorrem as reações de rearranjo e quebra do esqueleto de carbono, que definem a seletividade do processo de hidrocessamento (Aljajan *et al.*, 2023). As propriedades do suporte, como a natureza, a força e a densidade de seus sítios ácidos, bem como a sua estrutura de poros, são os parâmetros mais importantes para controlar a conversão e, principalmente, a distribuição dos produtos finais (Klerk, 2011).

Os materiais mais utilizados como suportes ácidos para esta aplicação são as zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura de poros bem definida e uniforme em escala molecular (Araujo *et al.*, 2005). A acidez nas zeólitas é gerada pela substituição isomórfica de um átomo de silício (Si^{4+}) por um átomo de alumínio (Al^{3+}) na rede cristalina, criando um desequilíbrio de carga que é compensado por um próton (H^+), formando um sítio ácido de Brønsted (Brandão, 2015). A força e a concentração desses sítios podem ser ajustadas controlando a razão Si/Al durante a síntese da zeólita (Araujo *et al.*, 2005).

A principal vantagem das zeólitas é a sua seletividade de forma (*shape selectivity*), que é a capacidade de controlar quais moléculas reagentes podem entrar em seus poros e quais moléculas de produto podem sair, com base em seu tamanho e forma (Correia *et al.*, 2010). No contexto da hidroisomerização, a estrutura do poro da zeólita pode favorecer a formação de isômeros específicos. As zeólitas mais estudadas para maximizar a produção de diesel e querosene de alta qualidade são aquelas com poros de tamanho médio (10 anéis de oxigênio), como:

ZSM-22, ZSM-23 e SAPO-11: Possuem uma estrutura de poro unidimensional, que restringe a formação de isômeros multirramificados, os quais possuem menor número de cetano. Elas favorecem a formação de isômeros monorramificados, que proporcionam um excelente balanço entre a melhora das propriedades de fluxo a frio e a manutenção de um alto índice de cetano (Aljajan *et al.*, 2023).

ZSM-12 e ZSM-48: Possuem estruturas de poros um pouco maiores ou canais interconectados que permitem a formação de isômeros ligeiramente mais volumosos, sendo também altamente eficazes no hidrocraqueamento de ceras (Araujo *et al.*, 2005; Xiang *et al.*, 2023).

Além das zeólitas, outros materiais como a sílica-alumina amorfa (SAA) também são utilizados como suportes ácidos. A SAA possui uma distribuição mais ampla de força ácida e uma estrutura de poros não ordenada, o que a torna geralmente menos seletiva para a isomerização e mais propensa a reações de craqueamento, sendo mais comum em processos de hidrocraqueamento severo (Bouchy *et al.*, 2009; Klerk, 2011). A escolha do suporte ácido é, portanto, uma decisão de engenharia crucial para direcionar o processo para o produto desejado, seja maximizando o rendimento de diesel, querosene ou gasolina.

5.3 A ROTA INOVADORA: O PROCESSO COMBINADO E OS CATALISADORES HÍBRIDOS

Em contraste com a rota convencional de duas etapas, uma fronteira de pesquisa e desenvolvimento na tecnologia Fischer-Tropsch é a combinação da síntese e do hidroprocessamento em um único reator, através de um conceito conhecido como "intensificação de processos". Esta abordagem inovadora utiliza catalisadores híbridos, que são materiais ou misturas de materiais projetados para conter tanto os sítios ativos para a SFT quanto os sítios bifuncionais (metálicos e ácidos) para o hidroprocessamento, atuando simultaneamente no mesmo ambiente reacional (Yakovenko *et al.*, 2021).

A principal motivação para o desenvolvimento desta rota é a potencial redução drástica nos custos de capital (CAPEX) e operacionais (OPEX) de uma planta industrial. Ao eliminar a necessidade de um reator de hidroprocessamento separado, juntamente com seus trocadores de calor, bombas e sistemas de separação intermediários, a complexidade e o custo da planta podem ser significativamente diminuídos (Yakovenko *et al.*, 2021).

Estudos de Yakovenko *et al.* (2020) comprovaram esta prova de conceito. Ao utilizarem uma mistura física de um catalisador de Co/SiO₂ (para SFT) com um catalisador de Pt/ZSM-22 (para hidroisomerização), operando a 230 °C, eles obtiveram uma seletividade impressionante de 85% para isoparafinas na faixa C₅-C₁₀. Em um trabalho subsequente, Yakovenko *et al.*, 2021 demonstraram a flexibilidade do sistema ao substituir o catalisador de platina por um de Ni/ZSM-5, conseguindo direcionar a seletividade para destilados médios (C₁₁-C₁₈) com 85% de seletividade para C₅₊, ajustando as condições operacionais.

Contudo, esta aparente simplicidade esconde desafios técnicos imensos, que foram profundamente investigados (Freitez *et al.*, 2011; Pabst *et al.*, 2013). O principal obstáculo é o conflito fundamental de condições operacionais. A SFT com Cobalto é uma reação altamente exotérmica que opera idealmente em temperaturas baixas (210–240 °C) para maximizar a formação de cadeias longas (Steynberg; Dry, 2004; Khodakov; Chu; Fongarland, 2007). Em contrapartida, o hidrocraqueamento, como apontado por Rahimpour *et al.* (2010), é um processo endotérmico que exige temperaturas muito mais altas (300–380 °C) para ter uma conversão significativa (Bouchy *et al.*, 2009; Nyholm; Toppinen; Saxén, 2025). Operar numa temperatura intermediária significa que a SFT estará quente demais (produzindo muito metano) e o hidroprocessamento estará frio demais (com baixa conversão) (Zhao *et al.*, 2005; Yakovenko *et al.*, 2021).

Além do conflito termodinâmico, o próprio ambiente da SFT é hostil ao catalisador de hidroprocessamento. Freitez *et al.* (2011) demonstraram em um estudo focado que o monóxido de carbono (CO) e o subproduto da SFT, a água (H₂O), são fortes inibidores. A água ataca e desativa irreversivelmente os sítios ácidos da zeólita. O CO, por sua vez, envenena a função metálica (Níquel, neste caso), o que impede a etapa de hidrogenação, levando à formação de coque e à rápida desativação do catalisador.

A pesquisa de Pabst confirmou essa complexidade. Eles compararam a Platina (Pt) e o Níquel (Ni) como função metálica do hidroprocessamento em misturas físicas (PM) e em camadas duplas (DL). A Platina, que é muito mais ativa para hidrogenação, foi severamente envenenada pelo CO na configuração de mistura física. O Níquel, por ser menos sensível ao CO, funcionou melhor na mistura. O estudo concluiu que a performance do sistema híbrido é um balanço complexo entre a atividade dos catalisadores e a composição local dos gases (H₂, CO, H₂O) dentro do reator (Pabst; Czarnetzki; Schaub, 2013).

Para resolver esses problemas de inibição, proximidade e conflito de condições, uma arquitetura catalítica mais avançada e elegante foi proposta: o catalisador em cápsula (core-shell). Em vez de uma simples mistura aleatória, esta abordagem cria uma estrutura organizada. Desenvolveram um catalisador com um núcleo (*core*) de Co/SiO₂ (SFT) envolto por uma casca (*shell*) porosa de zeólita H-ZSM-5 (hidroprocessamento) (Yang *et al.*, 2013).

O mecanismo de funcionamento desta cápsula é o que a torna tão eficaz. O gás de síntese (CO e H₂) difunde através da casca de zeólita, reage no núcleo de cobalto para formar parafinas longas. O ponto crucial é que essas parafinas, para saírem do catalisador, são forçadas a passar de volta pela casca ácida de zeólita. Isso cria um "confinamento reacional" que garante 100% de contato entre os produtos da SFT e os sítios de hidroprocessamento. Os resultados foram notáveis: enquanto a mistura física convencional ainda produzia 8,2% de produtos pesados (C₁₁₊), o catalisador core-shell praticamente eliminou essa fração (apenas 0,4%), convertendo-a em isoparafinas leves com altíssima seletividade (49,3%). Além disso, os autores sugerem que essa arquitetura promove uma sinergia termodinâmica, onde a reação exotérmica da SFT no núcleo fornece o calor necessário in situ para a reação endotérmica de craqueamento que ocorre na casca (Yang *et al.*, 2013).

Este controle da seletividade do produto in situ, ou seja, dentro do próprio reator de síntese, é visto como um dos grandes avanços para o futuro da SFT, permitindo a produção direta de combustíveis que já se aproximam das especificações finais (Lin *et al.*, 2022). Apesar do grande potencial, o processo combinado ainda é considerado uma tecnologia em desenvolvimento, com a rota de duas etapas sendo a abordagem comercialmente estabelecida

(Steynberg; Dry, 2004). Os desafios técnicos para a viabilização dos catalisadores híbridos, bem como uma comparação de viabilidade com a rota convencional, serão discutidos na próxima seção.

5.4 ANÁLISE COMPARATIVA E VIABILIDADE

A escolha entre a rota convencional de duas etapas e a rota inovadora de processo combinado com catalisadores híbridos representa um clássico dilema de engenharia entre uma tecnologia robusta e estabelecida e uma alternativa promissora, mas tecnicamente desafiadora. A viabilidade de cada abordagem depende de um balanço complexo entre custos de investimento, eficiência operacional e maturidade tecnológica.

A principal e mais atrativa vantagem da rota inovadora é a intensificação do processo, que promete uma simplificação drástica da planta industrial. Ao integrar a síntese e o hidroprocessamento em um único reator, elimina-se a necessidade de uma unidade de refino inteiramente separada, o que pode levar a uma redução significativa nos custos de capital (CAPEX) e operacionais (OPEX) (Yakovenko *et al.*, 2021). Além disso, o craqueamento e a isomerização *in situ* das parafinas de cadeia longa podem, teoricamente, deslocar o equilíbrio da reação de Fischer-Tropsch, suprimindo a formação de ceras e favorecendo a produção direta de destilados médios (Kobayashi; Togawa; Ishida, 2006).

Contudo, os desafios técnicos para a implementação desta rota são consideráveis. O principal obstáculo é a incompatibilidade das condições operacionais ótimas para cada reação. A síntese de FT com catalisadores de cobalto, por exemplo, é mais eficiente em temperaturas na faixa de 210-240 °C, enquanto as reações de hidrocrackeamento sobre zeólitas exigem temperaturas significativamente mais altas, frequentemente acima de 300 °C, para atingir uma conversão razoável (Klerk, 2011; Yakovenko *et al.*, 2021). Operar em uma temperatura intermediária resultaria em um desempenho abaixo do ótimo para ambos os processos. Outro desafio crítico é a desativação do catalisador de hidroprocessamento. Os sítios ácidos das zeólitas são extremamente sensíveis à desativação por vapor de água, que é um dos principais produtos da reação de SFT (Bouchy *et al.*, 2009). A exposição contínua à água gerada *in situ* pode levar a uma perda rápida e irreversível da atividade da função ácida (Yakovenko *et al.*, 2021).

A grande vantagem da rota convencional é a sua robustez e flexibilidade operacional. Ao separar fisicamente a síntese do hidroprocessamento, cada etapa pode ser operada em suas condições ideais de temperatura, pressão e composição de alimentação, permitindo a

maximização da conversão, da seletividade e, crucialmente, da vida útil de cada catalisador (Steynberg; Dry, 2004; Klerk, 2011). Essa separação confere um controle muito maior sobre a qualidade do produto final, pois a severidade da etapa de hidroprocessamento pode ser ajustada de forma independente para atender a diferentes especificações de mercado, como a produção de diesel de inverno (com propriedades de frio mais rigorosas) ou de querosene de aviação (Bouchy *et al.*, 2009; Marreco, 2022).

Em termos de aplicação industrial e viabilidade comercial, a rota convencional de duas etapas é a tecnologia dominante e estabelecida. Sua confiabilidade e flexibilidade superam os potenciais ganhos de capital do processo combinado, cujos desafios técnicos ainda não foram solucionados de forma satisfatória para a operação em larga escala. O processo combinado com catalisadores híbridos continua sendo uma área de pesquisa extremamente promissora, com potencial para se tornar uma tecnologia disruptiva no futuro, mas que ainda depende de avanços significativos no desenvolvimento de novos materiais catalíticos mais robustos e versáteis (Yakovenko *et al.*, 2021; Lin *et al.*, 2022).

5.5 DESAFIOS GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Apesar dos avanços significativos no desenvolvimento de catalisadores para o hidroprocessamento de produtos da SFT, ainda existem desafios importantes a serem superados para otimizar a eficiência e a economia do processo. O principal desafio está relacionado à estabilidade e à vida útil do catalisador, que pode ser comprometida por diversos mecanismos de desativação. Um dos mais comuns é a formação de coque, que consiste na deposição de resíduos carbonáceos sobre a superfície do catalisador, bloqueando os poros e os sítios ativos, o que leva a uma perda gradual de atividade (Bouchy *et al.*, 2009; Aljajan *et al.*, 2023). Outro mecanismo relevante é a sinterização da fase metálica, onde as pequenas partículas de metal (ex: platina) se aglomeram em partículas maiores sob altas temperaturas, diminuindo a área metálica exposta e, conseqüentemente, a atividade hidrogenante do catalisador (Cheng *et al.*, 2017).

As perspectivas futuras na área de catálise para o hidroprocessamento estão focadas em solucionar esses desafios e em aumentar ainda mais a seletividade aos produtos de maior valor. Uma área de intensa pesquisa é o desenvolvimento de suportes com porosidade hierárquica. Zeólitas hierárquicas, que possuem, além de seus microporos, uma rede de mesoporos e macroporos, podem facilitar o acesso das moléculas volumosas de cera aos sítios ativos e a

saída dos produtos, diminuindo as limitações de transporte de massa e a formação de coque (Menezes *et al.*, 2022; Aljajan *et al.*, 2023).

Outra frente de pesquisa busca o desenvolvimento de novas formulações catalíticas, com o objetivo de otimizar o balanço entre as funções metálica e ácida e aumentar a resistência à desativação. Isso inclui a investigação de novos suportes ácidos, a modificação de zeólitas existentes para controlar sua acidez e a exploração de metais não nobres mais baratos e abundantes que possam substituir a platina sem uma perda significativa de desempenho (Klerk, 2011). O aprimoramento contínuo do controle sobre a seletividade do catalisador, visando maximizar a produção de Querosene de Aviação Sustentável (SAF) e diesel de alta qualidade em detrimento de produtos menos valiosos, continua sendo o principal motor da inovação nesta área (Lin *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2024).

6 APLICAÇÃO DO HIDROPROCESSAMENTO POR FRAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

6.1 UPGRADE DA FRAÇÃO NAFTA

A nafta, fração que engloba os hidrocarbonetos na faixa de C_5 a C_{10} , é um dos produtos líquidos primários da síntese de Fischer-Tropsch (SFT). No entanto, a nafta bruta de SFT, por ser composta majoritariamente por n-parafinas (parafinas lineares), possui um número de octano extremamente baixo, o que a torna inadequada para ser utilizada como gasolina automotiva, que exige alta resistência à detonação nos motores de combustão interna (Liu; Murata; Sakanishi, 2011; Kungurova *et al.*, 2017). Portanto, para que esta fração seja comercialmente valiosa, ela precisa passar por um processo de "upgrade" para aumentar drasticamente seu número de octano.

Os dois principais processos de hidroprocessamento aplicados à nafta de SFT são a isomerização e a reforma catalítica:

Isomerização: Este processo visa converter as n-parafinas de baixo octano em suas isoparafinas (isômeros ramificados) correspondentes, que possuem um número de octano significativamente maior (Klerk, 2011). A isomerização é particularmente eficaz para a fração mais leve da nafta (C_5 - C_6). O processo utiliza catalisadores bifuncionais, geralmente contendo platina sobre um suporte ácido, como uma zeólita ou alumina clorada, e opera em temperaturas mais brandas que a reforma (Carvalho, 2006). O resultado é uma corrente com maior octanagem, que pode ser misturada diretamente no pool de gasolina.

Reforma Catalítica: Aplicada à fração mais pesada da nafta (C_7 - C_{10}), a reforma catalítica é um processo mais severo que promove, além da isomerização, reações de desidrogenação e ciclização para formar compostos aromáticos (como tolueno e xilenos) e naftênicos (Kungurova *et al.*, 2017). Os compostos aromáticos possuem um altíssimo número de octano e são componentes valiosos para a formulação de gasolina de alta performance. O processo tipicamente utiliza catalisadores de platina ou platina-rênio sobre suportes como a alumina (Klerk, 2011). Além de produzir uma corrente de alta octanagem (o "reformado"), a reforma catalítica também gera hidrogênio como um subproduto valioso, que pode ser recirculado e utilizado em outras unidades de hidroprocessamento da refinaria (Steynberg; Dry, 2004).

Através da combinação inteligente desses processos, a nafta de baixo valor da SFT é convertida em gasolina de alta qualidade, demonstrando a flexibilidade do hidroprocessamento em valorizar todas as frações produzidas na síntese (Liu; Murata; Sakanishi, 2011).

6.2 PRODUÇÃO DE DESTILADOS MÉDIOS DE ALTA QUALIDADE

As frações de destilados médios, que englobam o diesel e o querosene de aviação (QAV ou SAF), representam os produtos de maior interesse comercial na valorização da corrente de Fischer-Tropsch (SFT) (Klerk, 2011). A corrente primária de destilados médios da SFT, bem como a corrente obtida a partir do hidrocraqueamento brando das ceras, já possui uma característica extremamente desejável: um altíssimo número de cetano, devido à sua natureza parafínica (Dry, 2001). O número de cetano mede a qualidade de ignição do diesel, e os valores para o diesel de SFT podem exceder 70, muito acima dos 40-55 típicos do diesel de petróleo (Steynberg; Dry, 2004).

No entanto, o mesmo caráter parafínico e linear que garante o alto cetano impõe um desafio crítico: péssimas propriedades de fluxo a frio (alto ponto de névoa e de entupimento de filtro a frio) (Okonye *et al.*, 2021). Para que esses combustíveis possam ser utilizados comercialmente em diferentes condições climáticas, é fundamental submetê-los à hidroisomerização seletiva (Bouchy *et al.*, 2009). O objetivo é converter uma porção controlada das n-parafinas em isoparafinas (isômeros ramificados), o que melhora drasticamente as propriedades de fluxo a frio com um impacto mínimo no número de cetano (Brandão, 2015).

O processo é realizado em catalisadores bifuncionais que favorecem a isomerização em detrimento do craqueamento, utilizando suportes com seletividade de forma, como as zeólitas de poro médio (ex: ZSM-22, SAPO-11) (Brandão, 2015; Aljajan *et al.*, 2023). A otimização do processo busca encontrar o ponto ideal de conversão: isomerizar o suficiente para atender às especificações de frio, mas sem converter em excesso, pois a formação de isômeros multirramificados pode começar a reduzir o número de cetano (Duarte *et al.*, 2021).

O resultado do hidroprocessamento dessas frações é um diesel e um querosene de aviação de qualidade premium. Além das excelentes propriedades de fluxo a frio e do alto número de cetano, os combustíveis de SFT são virtualmente isentos de enxofre e compostos aromáticos (Dry, 2001). A ausência de enxofre reduz a emissão de poluentes (SOx) e permite o uso de tecnologias avançadas de controle de emissões em motores. A ausência de aromáticos resulta em uma queima mais limpa, com menor formação de material particulado (fuligem)

(Steynberg; Dry, 2004). Essa combinação de características torna o diesel e o Querosene de Aviação Sustentável (SAF) produzidos via SFT e hidroprocessamento produtos de altíssima performance e ambientalmente superiores aos seus equivalentes fósseis (Park *et al.*, 2011; Mansy *et al.*, 2025).

6.3 CONVERSÃO DE CERAS PESADAS EM COMBUSTÍVEIS DE ALTO VALOR AGREGADO

A fração de ceras, composta por parafinas de alto peso molecular (tipicamente C_{23+}), é um produto característico da Síntese de Fischer-Tropsch de Baixa Temperatura (LTFT), que opera com catalisadores de cobalto ou ferro visando maximizar a probabilidade de crescimento de cadeia (Steynberg; Dry, 2004). Embora essa cera tenha algumas aplicações de nicho, seu valor de mercado é baixo, e a viabilidade econômica de uma planta de SFT depende crucialmente da capacidade de converter essa fração pesada em combustíveis líquidos de alto valor, como o diesel e o querosene (Bouchy *et al.*, 2009).

O hidrocraqueamento é o processo central para a valorização das ceras de SFT. Conforme descrito no Capítulo 4, esta reação utiliza catalisadores bifuncionais sob altas temperaturas e pressões de hidrogênio para promover a quebra seletiva das longas cadeias de n-parafinas em moléculas menores, situadas na faixa dos destilados médios (Klerk, 2011). A cera de SFT é uma matéria-prima ideal para o hidrocraqueamento, pois sua natureza parafínica e a ausência de impurezas como enxofre e metais permitem uma conversão mais limpa e eficiente em comparação com as frações pesadas do petróleo (Okonye *et al.*, 2021).

A seletividade do processo de hidrocraqueamento é fundamental e pode ser controlada através da escolha do catalisador e do ajuste das condições operacionais. O objetivo é "quebrar" as moléculas de cera apenas o suficiente para atingir a faixa do diesel/querosene, minimizando o "sobrecraqueamento" (overcracking), que levaria à produção excessiva de gases leves (C_1 - C_4) e nafta, produtos de menor valor agregado neste contexto (Bouchy *et al.*, 2009). Catalisadores com acidez moderada e uma estrutura de poros que favoreça a difusão das moléculas volumosas são preferidos para maximizar o rendimento de destilados médios (Cheng *et al.*, 2017).

É importante notar que as reações de hidrocraqueamento e hidroisomerização frequentemente ocorrem de forma simultânea e competitiva no mesmo reator (Aljajan *et al.*, 2023). Portanto, o produto líquido resultante da conversão das ceras não é apenas uma mistura de parafinas de cadeia menor, mas também de isoparafinas, o que já confere ao produto

excelentes propriedades de fluxo a frio (Okonye *et al.*, 2021). Dessa forma, a conversão de ceras via hidrocessamento representa uma rota elegante e eficiente para transformar uma fração de baixo valor em diesel e querosene de aviação de altíssima qualidade, maximizando a rentabilidade de todo o processo Fischer-Tropsch (Klerk, 2011).

7 CONCLUSÃO

Ao longo desta revisão bibliográfica, buscou-se demonstrar o papel indispensável do hidroprocessamento como a tecnologia-chave que viabiliza a utilização dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) como combustíveis de alta performance. O trabalho partiu da constatação de que a matriz energética global, ainda massivamente dependente de combustíveis fósseis, enfrenta desafios críticos de segurança energética e sustentabilidade ambiental. Nesse contexto, a SFT se reafirma como uma rota estratégica e versátil para a produção de hidrocarbonetos sintéticos a partir de diversas matérias-primas, mas cujos produtos primários, notadamente as parafinas lineares de cadeia longa, não atendem às especificações dos combustíveis modernos. Conclui-se, portanto, que o hidroprocessamento não é uma etapa meramente opcional, mas sim a ponte tecnológica essencial que transforma o potencial da SFT em uma realidade prática, convertendo suas frações de baixo valor em produtos finais comercialmente viáveis e ambientalmente superiores.

A análise da literatura permitiu consolidar que o sucesso do hidroprocessamento reside na aplicação sinérgica de duas reações catalíticas principais: o hidrocraqueamento e a hidroisomerização. Foi evidenciado que o hidrocraqueamento é fundamental para ajustar o peso molecular das ceras pesadas, convertendo-as na valiosa faixa dos destilados médios. Em paralelo, a hidroisomerização se mostrou a reação crucial para modificar a arquitetura molecular das parafinas, convertendo as cadeias lineares em isômeros ramificados para garantir as propriedades de fluxo a frio exigidas pelo diesel e pelo querosene de aviação. O coração de ambos os processos é o catalisador bifuncional, cujo balanço delicado entre a função metálica (hidrogenação/desidrogenação) e a função ácida (quebra/rearranjo), esta última frequentemente provida por zeólitas com seletividade de forma, é o fator determinante para maximizar o rendimento dos combustíveis desejados e minimizar a formação de produtos leves.

Por fim, este estudo permite concluir que a cadeia tecnológica SFT-Hidroprocessamento representa uma das mais promissoras alternativas para o futuro dos combustíveis líquidos, especialmente para a descarbonização de setores críticos como o da aviação, através da produção de Querosene de Aviação Sustentável (SAF). As perspectivas futuras apontam para o desenvolvimento de catalisadores ainda mais seletivos e robustos, como os baseados em zeólitas hierárquicas, e para a exploração de rotas inovadoras de processo combinado que, embora desafiadoras, prometem uma maior intensificação e eficiência. A

contínua pesquisa e desenvolvimento nesta área são, portanto, fundamentais para fortalecer a segurança energética e impulsionar a transição para uma economia de baixo carbono.

REFERÊNCIAS

- ALJAJAN, Y.; STYTSENKO, V.; RUBTSOVA, M.; GLOTOV, A. Hydroisomerization catalysts for high-quality diesel fuel production. **Catalysts**, [s.l.], v. 13, n. 10, p. 1363, outubro, 2023. DOI: 10.3390/catal13101363. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/13/10/1363>. Acesso em: 9 de set. de 2025.
- ARAUJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; MOURA, A. J.; PEDROSA, A. M. G. Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio. **Adsorption**, [s.l.], v. 11, p. 159–165, março, 2005. DOI: 10.1007/s10450-005-4909-8. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-005-4909-8>. Acesso em: 9 de set. de 2025.
- BOUCHY, C.; HASTOY, G.; GUILLON, E.; MARTENS, J.A. Fischer-Tropsch waxes upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization. **Oil and Gas Science and Technology**, [s.l.], v. 64, n. 1, p. 91–112, 2009. DOI: 10.2516/ogst/2008047. Disponível em: <https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2009/01/ogst08032/ogst08032.html>. Acesso em 9 de set. de 2025.
- BRANDÃO, R. D. **Hidroisomerização de n-parafinas de cadeia longa catalisada por metais platínicos depositados em silicoaluminofosfatos para produção de biocombustíveis**. Orientador: Marcos Juliano Prauchner. Coorientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica) – Universidade de Brasília. Brasília. 2015. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/handle/10482/22023>. Acesso em: 9 de set. de 2025.
- CARVALHO, G. de C. de. A indústria dos hidrocarbonetos no brasil: o problema com o caso gasoduto bolívia-brasil e a solução com os combustíveis renováveis. **Papel Político**, Colômbia, v. 11, n. 2, p. 739-760, 2006. Disponível em: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-44092006000200008. Acesso em: 9 de set. de 2025.
- CHENG, K.; KANG, J.; KING, D. L.; SUBRAMANIAN, V.; ZHOU, C.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Chapter three - Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons. **Advances in Catalysis**, [s.l.], v. 60, p. 125–208, novembro, 2017. DOI: 10.1016/bs.acat.2017.09.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360056417300032?via%3Dihub>. Acesso em: 9 de set. de 2025.
- CORREIA, M. E. A.; FREITAS, J. C. R. de; FREITAS, J. J. R. de; FILHO, J. R. de F. Investigação do fenômeno de isomeria: concepções prévias dos estudantes do ensino médio e evolução conceitual. **Rev. Ensaio**, Brasil, v. 12, n. 2, p. 83-100, agosto, 2010. DOI: 10.1590/1983-21172010120206. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/epec/a/vY57ZDvg6DZrJV69BxBgdYc/?lang=pt>. Acesso em: 9 de set. de 2025.
- DRY, M. E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s.l.], v. 77, p. 43-50, dezembro, 2001. DOI: 10.1002/jctb.527. Disponível em: <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.527>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 71, n. 3, p. 227-241, janeiro, 2002. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586101004539?via%3Dihub>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

DUARTE, V. A.; GALINARI, G. de F.; RAIA, R. Z.; ARROYO, P. A. Hidroisomerização de n-hexadecano em leito fixo com platina suportada em Al-SBA-15. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 21, 2021, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos do 21º Congresso Brasileiro de Catálise, Galoá, 2021. Disponível em: <https://proceedings.science/cbeat-2021/trabalhos/hidroisomerizacao-de-n-hexadecano-em-leito-fixo-com-platina-suportada-em-al-sba?lang=pt-br>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

ENERGY INSTITUTE (EI). **Statistical Review of World Energy**. 74. ed. London: Energy Institute, 2025. Disponível em: <https://www.energyinst.org/statistical-review>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Matriz energética e elétrica**. Brasília, DF: EPE, 2025. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 10 set. 2025.

FABIANO, D. P. **Avaliação de catalisadores de Co/Nb₂O₅ na síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado**. Orientador: Ricardo Reis Soares. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Uberlândia. Uberlândia. 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15202>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

FILIP, L.; ZÁMOSTNÝ, P.; RAUCH, R. Mathematical model of Fischer-Tropsch synthesis using variable alpha-parameter to predict product distribution. **Fuel**, [s.l.], v. 243, p. 603–609, maio, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.121. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236119301218?via%3Dihub>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

FREITEZ, A.; PABST, K.; CZARNETZKI, B. K.; SCHAUB, G. Single-stage Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing: The hydroprocessing performance of Ni/ZSM-5/ γ -Al₂O₃ under Fischer-Tropsch conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 50, n. 24, p. 13732-13741, novembro, 2011. DOI: 10.1021/ie201913s. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie201913s>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

GEHRKE, P.; GORETTI, A. A. T.; ÁVILA, L. V. Impactos da matriz energética no desenvolvimento sustentável do Brasil. **Revista de Administração da UFSM**, Santa Maria, v. 14, p. 1032–1049, 2021. DOI: 10.5902/1983465964409. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reaufsm/article/view/64409>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World Energy Outlook 2024**. Paris: IEA, 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

KHODAKOV, A. Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels.

Chemical Reviews, [s.l.], v. 107, n. 5, p. 1692-1744, maio, 2007. DOI: 10.1021/cr050972v. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr050972v>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

KLERK, A. de. Fischer-Tropsch fuels refinery design. **Energy and Environmental Science**, [s.l.], v. 4, n. 4, p. 1177-1205, fevereiro, 2011. DOI: 10.1039/c0ee00692k. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/ee/c0ee00692k>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

KOBAYASHI, M.; TOGAWA, S.; ISHIDA, K. Properties and molecular structures of fuel fractions obtained from hydrocracking/isomerization of Fischer-Tropsch waxes. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, [s.l.], v. 49, n. 4, p. 194–201, 2006. DOI: 10.1627/jpi.49.194. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpi/49/4/49_4_194/_article. Acesso em: 9 de set. de 2025.

KUNGUROVA, O. A.; SHTERTSER, N. V.; KOEMETS, E. G.; CHEREPANNOVA, S. V.; KHASSIN, A. A. The effect of ruthenium promotion of the Co/ δ -Al₂O₃ catalyst on the hydrogen reduction kinetics of cobalt. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s.l.], v. 120, n. 2, p. 501–525, 2017. DOI: 10.1007/s11144-016-1118-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-016-1118-2>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

LIN, T.; AN, Y.; YU, F.; GONG, K.; YU, H.; WANG, C.; SUN, Y.; ZHONG, L. Advances in selectivity control for Fischer-Tropsch synthesis to fuels and chemicals with high carbon efficiency. **ACS Catalysis**, [s.l.], v. 12, n. 19, p. 12092-12112, setembro, 2022. DOI: 10.1021/acscatal.2c03404. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.2c03404>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

LIU, Y.; MURATA, K.; SAKANISHI, K. Hydroisomerization-cracking of gasoline distillate from Fischer-Tropsch synthesis over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids. **Fuel**, [s.l.], v. 90, n. 10, p. 3056–3065, outubro, 2011. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.05.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236111002523?via%3Dihub>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

MANSY, A. E.; DANIEL, S.; MONGUEN, C. K. F.; WANG, H.; OSMAN, A. I.; TIAN, Z. Y. Catalytic production of aviation jet biofuels from biomass: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s.l.], v. 23, p. 419-461, fevereiro, 2025. DOI: 10.1007/s10311-024-01806-3. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-024-01806-3>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

MARKVOORT, A. J.; SANTEN, R. A. van; HILBERS, P. A. J.; HENSEN, E. J. M. Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s.l.], v. 51, n. 36, p. 9015–9019, setembro, 2012. DOI: 10.1002/anie.201203282. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201203282>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

MARRECO, J. **Análise econômica de diferentes rotas de produção de combustíveis sustentáveis de aviação (SAF) no Brasil**. ProQR, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/programa-combustivel-do-futuro/analise-economica-diferentes-rotas-de-producao-de-saf.pdf/view>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

MENEZES, V. M. R.; PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F.; FERNANDES, F. A. N. Fischer-Tropsch synthesis on Co/SBA-15 catalyst: characterization and oligomerization modeling. **Catalysis Research**, [s.l.], v. 2, n. 3, p. 15–15, agosto, 2022. DOI: 10.21926/cr.2203023. Disponível em: <https://www.lidsen.com/journals/cr/cr-02-03-023>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

MOUSAVI, S.; ZAMANIYAN, A.; IRANI, M.; RASHIDZADEH, M. Generalized kinetic model for iron and cobalt based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: review and model evaluation. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 506, p. 57-66, outubro, 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.08.020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X15301150?via%3Dihub>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

NEUNER, P.; GRAF, D.; NETSCH, N.; ZELLER, M.; GERRMANN, T. C.; STAPF, D.; RAUCH, R. Chemical conversion of Fischer-Tropsch waxes and plastic waste pyrolysis condensate to lubricating oil and potential steam cracker feedstocks. **Reactions**, [s.l.], v. 3, n. 3, p. 352–373, julho, 2022. DOI: 10.3390/reactions3030026. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2624-781X/3/3/26>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

NYHOLM, F.; TOPPINEN, S.; SAXÉN, H. Sustainable power-to-liquids aviation fuels: modelling and comparison of two Fischer-Tropsch upgrading process concepts. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 342, p. 120153, julho, 2025. DOI: 10.1016/j.enconman.2025.120153. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890425006776?via%3Dihub>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

OKONYE, L. U.; YAO, Y.; HILDEBRANDT, D.; MEIJBOOM, R. Contributing to energy sustainability: a review of mesoporous material supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Sustainable Energy and Fuels**, [s.l.], v. 5, p. 79-107, 2021. DOI: 10.1039/D0SE01442G. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/se/d0se01442g>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

OLIVEIRA, L. G.; SOUZA, L. P. de; MACHADO, B.; TREVISAN, S. V. C.; GASPARRINI, L. J.; ALVES, H. J. Obtaining syngas by dry reforming of methane in a pilot unit. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 3, p. e13024, 2021. DOI: 10.1590/S1517-707620210003.13024. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/wPnb9YGtV9jgt53Yw9VQCWt/?lang=pt>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

PABST, K.; GONZÁLEZ, M. I.; CZARNETZKI, B. K.; SCHAUB, G. Combination of Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing in a single-stage reactor. Part I. Mathematical modeling of the reaction kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 52, n. 26, p. 8978-8987, maio, 2013. DOI: 10.1021/ie303047a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie303047a>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

PABST, K.; CZARNETZKI, B. K.; SCHAUB, G. Combination of Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing in a single-stage reactor. Part II. Effect of catalyst combinations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 52, n. 26, p. 8988-8995, maio,

2013. DOI: 10.1021/ie3030483. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie3030483>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

PARK, J. Y.; LEE, Y. J.; KARANDIKAR, P. R.; JUN, K. W.; BAE, J. W.; HA, K. S. Ru promoted cobalt catalyst on γ -Al₂O₃ support: influence of pre-synthesized nanoparticles on Fischer-Tropsch reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 344, n. 1–2, p. 153–160, junho, 2011. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.05.022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381116911002196?via%3Dihub>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

RAHIMPOUR, M. R.; KHADEMI, M. H.; BAHMANPOUR, A. M. A comparison of conventional and optimized thermally coupled reactors for Fischer–Tropsch synthesis in GTL technology. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 65, n. 23, p. 6206–6214, dezembro, 2010. DOI: 10.1016/j.ces.2010.09.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009250910005282?via%3Dihub>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V. dos; FREITAS, L. dos S.; SANTOS, R. G. V. de M.; SOUZA, M. de M. V. M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Quim. Nova**, [s.l.], v. 34, n. 10, p. 1704–1716, maio, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011001000004. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/hfjXTsy6RpFF88mFYJBD9Pr/?lang=pt>. Acesso em: 12 de set. de 2025.

SANTOS, W. S. dos. **Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na síntese de Fischer-Tropsch**. Orientador: Ricardo Reis Soares. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17380>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

SILVA, D. P. de S. da. **Estudo de catalisadores de ferro promovidos com potássio ou manganês e suportados em peneiras moleculares do tipo SBA-15 e SBA-16 aplicados na síntese de Fischer-Tropsch**. Orientador: Ricardo Reis Soares. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/41715>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

SILVA, U. A. R. da. **Investigação de catalisadores de ferro suportado em óxido de nióbio dopados com potássio e/ou cobre na reação de Fischer-Tropsch**. Orientador: Ricardo Reis Soares. 2019. Dissertação (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/27456>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

SMIT, E. de; WECKHUYSEN, B. M. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 37, n. 12, p. 2758–2781, 2008. DOI: 10.1039/b805427d. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/cs/b805427d>. Acesso em: 9 de set. de 2025.

STARK, L.; PIDOL, L.; JEULAND, N.; CHAPUS, T.; BOGERS, P.; BAULDREAY, J. Production of Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA) – optimisation of process yield.

IFP Energies Nouvelles, [s.l.], v. 71, n. 10, p. 1-13, 2016. DOI: 10.2516/ogst/2014007.

Disponível em:

<https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2016/01/ogst120241/ogst120241.html>.

Acesso em: 15 de set. de 2025.

STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E. (ed.). **Fischer-Tropsch Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2004. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 152).

TEIMOURI, Z.; ABATZOGLOU, N.; DALAI, A. K. Kinetics and selectivity study of Fischer-Tropsch synthesis to C₅₊ hydrocarbons: a review. **Catalysts**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 330, março, 2021. DOI: 10.3390/catal11030330. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/3/330>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

WU, W.; LUO, J.; ZHAO, J.; WANG, M.; LUO, L.; HU, S.; HE, B.; MA, C.; LI, H.; ZENG, J. Facet sensitivity of iron carbides in Fischer-Tropsch synthesis. **Nature Communications**, [s.l.], v. 15, n. 1, p. 6108, julho, 2024. DOI: 10.1038/s41467-024-50544-1. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-024-50544-1>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

XIANG, J.; ZHANG, W.; ZHANG, H.; WANG, S.; MA, M.; WANG, Y.; WANG, Y.; DAI, W.; FAN, B.; ZHENG, J.; MA, J.; LI, R. Effect of Fe substitution over ZSM-48 on performance of n-dodecane hydroisomerization and distribution of isomers. **Solid State Sciences**, [s.l.], v. 142, p. 107250, agosto, 2023. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107250. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255823001425?via%3Dihub>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

YAKOVENKO, R. E.; SAVOST'YANOV, A. P.; NAROCHNIY, G. B.; SOROMOTIN, V. N.; ZUBKOV, I. N.; PAPETA, O. P.; SVETOGOROV, R. D.; MITCHENKO, S. A. Preliminary evaluation of a commercially viable Co-based hybrid catalyst system in Fischer-Tropsch synthesis combined with hydroprocessing. **Catalysis Science and Technology**, [s.l.], v. 10, n. 22, p. 7613–7629, agosto, 2020. DOI: 10.1039/D0CY00975J. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cy/d0cy00975j>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

YAKOVENKO, R. E.; ZUBKOV, I. N.; BAKUN, V. G.; SAVOST'YANOV, A. P. Combined synthesis and hydroprocessing of hydrocarbons over Co/SiO₂ + ZSM-5 + Al₂O₃ catalysts promoted by nickel. **Petroleum Chemistry**, [s.l.], v. 61, n. 4, p. 516–526, maio, 2021. DOI: 10.1134/S096554412105008X. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S096554412105008X>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

YANG, G.; XING, C.; HIROHAMA, W.; JIN, Y.; ZENG, C.; SUEHIRO, Y.; WANG, T.; YONEYAMA, Y.; TSUBAKI, N. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer-Tropsch synthesis by newly developed core-shell-like zeolite capsule catalysts. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 215, n. 15, p. 29-35, outubro, 2013. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.01.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586113000849?via%3Dihub>. Acesso em: 10 de set. de 2025.

YANG, H.; ZHANG, C.; GAO, P.; WANG, H.; LI, X.; ZHONG, L.; WEI, W.; SUN, Y. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. **Catalysis Science and Technology**, [s.l.], v. 7, n. 20, p. 4580-4598, setembro, 2017. DOI: 10.1039/C7CY01403A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cy/c7cy01403a>. Acesso em: 12 de set. de 2025.

ZHAO, T. S.; CHANG, J.; YONEYAMA, Y.; TSUBAKI, N. Selective synthesis of middle isoparaffins via a two-stage Fischer–Tropsch reaction: Activity investigation for a hybrid catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 44, n. 4, p. 769-775, janeiro, 2005. DOI: 10.1021/ie040097o. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie040097o>. Acesso em 10 de set. de 2025.