

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

A seguir, serão apresentados os resultados e as discussões dos testes de caracterização dos catalisadores de Co/Nb₂O₅ e dos testes catalíticos da reação da Síntese de Fischer-Tropsch.

4.1 – Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 - Absorção atômica

Os resultados da análise de absorção atômica são apresentados na Tabela 4.1. A curva de calibração com os padrões de cobalto encontra-se no Anexo D.

Tabela 4.1 - Concentrações nominais, teóricas e reais de cobalto nos catalisadores de Co/Nb₂O₅ [%].

<i>Concentração Nominal</i>	<i>Concentração Teórica</i>	<i>Concentração Real</i>
5	4,8	4,8
10	9,1	9,3
15	13,1	13,3
25	20,0	21,7

Devido a um erro de cálculo, os valores da concentração teórica foram menores da concentração nominal. Observa-se que as concentrações reais de cobalto no catalisador ficaram, ligeiramente, maiores que as teóricas.

4.1.2 – Medida de Área Superficial – Método de BET

Os resultados da área superficial, em m²/g, do suporte e dos catalisadores Co/Nb₂O₅, são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Área Superficial do suporte Nb₂O₅ e dos catalisadores de Co/Nb₂O₅.

<i>Material</i>	<i>Área superficial [m²/g]</i>
Nb ₂ O ₅	33,6
Catalisador 5 % Co/Nb ₂ O ₅	48,2
Catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅	47,6
Catalisador 15 % Co/Nb ₂ O ₅	28,3
Catalisador 25 % Co/Nb ₂ O ₅	33,5

Observa-se um aumento da área superficial, em relação do suporte, nos catalisadores com 5 e 10 % e uma ligeira queda para os catalisadores com 15 e 25% em relação ao suporte. SOARES (1994) obteve uma área superficial BET de 24,7 m²/g para o Nb₂O₅ e de 29,5 m²/g para o catalisador com 5 % Co, ou seja, para pequenas concentrações de cobalto há um aumento da área superficial do catalisador devido, provavelmente, pela porosidade no óxido de cobalto. Em concentrações mais elevadas ocorre uma ligeira redução dessa área. MA et al. (2004) explicam que altos teores de cobalto no catalisador, provavelmente, ocasionam o aumento do tamanho das partículas de cobalto o que pode resultar no bloqueio de pequenos e médios poros do catalisador.

4.1.3 – Análise granulométrica

Todos os catalisadores utilizados durante os testes catalíticos foram pulverizados e passaram por uma peneira com abertura de 45 µm (200 Tyler/mesh), pois, juntamente com a elevada agitação do reator, de 800 rpm, garantiu a ausência de limitações por transferência de massa, de acordo com SMITH (1981), VAN DER LAAN e BEENACKERS (1999), SCHULZ e CLAEYS (1999) e CLAEYS e VAN STERN (2002).

Portanto, uma análise granulométrica do material peneirado foi realizada. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2 e os resultados de D₅₀ e diâmetro médio de Sauter estão na Tabela 4.3. Os resultados completos da distribuição granulométrica encontram-se no Anexo E.

Nota-se que o processo de pulverização e peneiramento do catalisador resultou em partículas com diâmetros muito reduzidos, 1,07 µm, o que favorece a ausência de limitações

por transferência de massa, mas que por outro lado poderia obstruir as linhas de correntes gasosas o que causaria um aumento da pressão interna do reator.

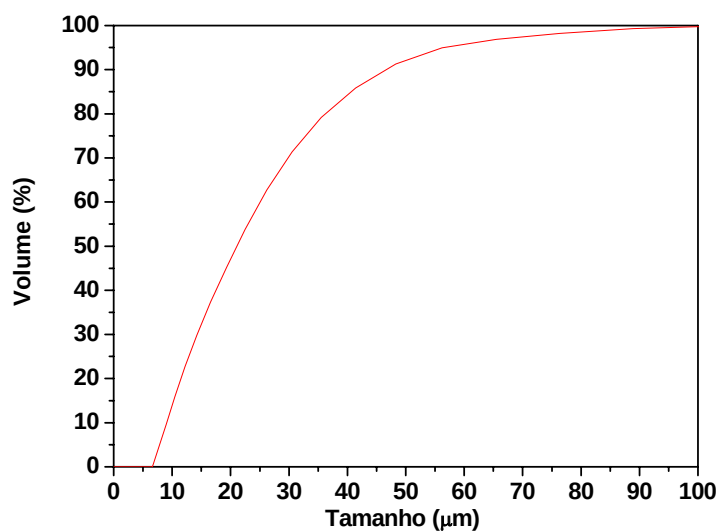


Figura 4.1 – Distribuição granulométrica para o Nb_2O_5 não-peneirado.

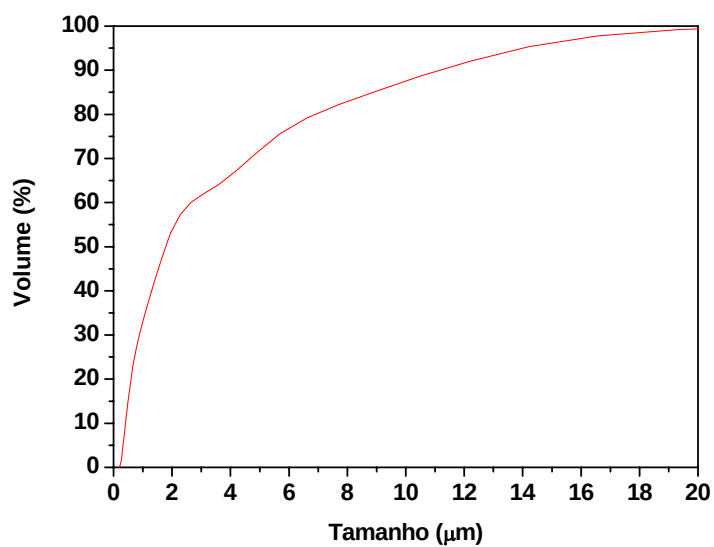


Figura 4.2 – Distribuição granulométrica para o Catalisador com 25% $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

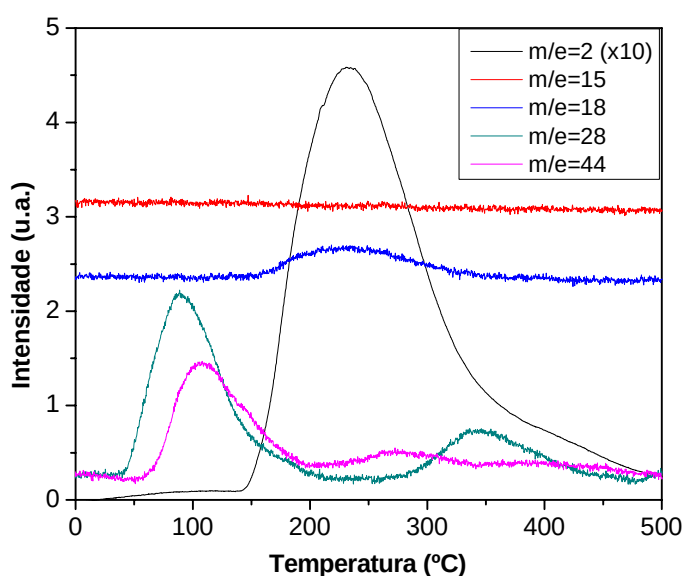
Tabela 4.3 – Análise granulométrica do suporte, Nb_2O_5 , não peneirado e do catalisador 25 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

	D50	Diâmetro médio de Sauter
Nb_2O_5	25,2	17,5
Catalisador 25 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$	1,77	1,07

4.1.4 - Dessorção de monóxido de carbono à temperatura programada (DTP-CO)

A dessorção de CO à temperatura programada dos catalisadores com diferentes teores de cobalto teve como objetivo estimar dispersões da fase ativa do catalisador, considerando uma estequiometria $\text{CO/Co} = 1$.

As Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostram do DTP-CO obtidos pelos catalisadores com 5, 10, 15 e 25 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, respectivamente. Apesar de terem sido monitorados sinais de diversas massas são apresentados nos gráficos apenas àqueles que sofreram alguma variação no sinal.

**Figura 4.3** – Perfil do DTP-CO do catalisador com 5 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

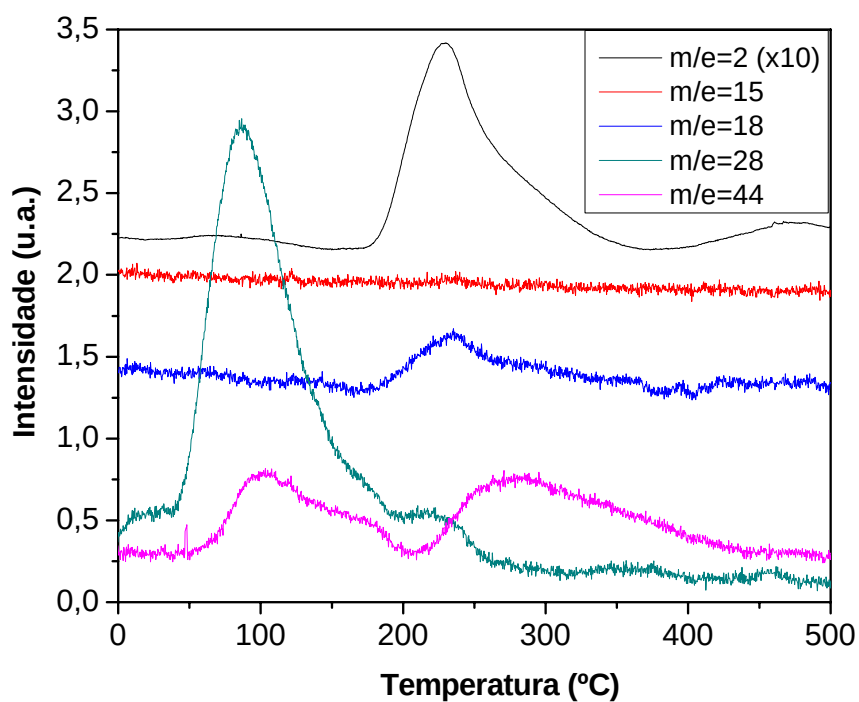


Figura 4.4 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

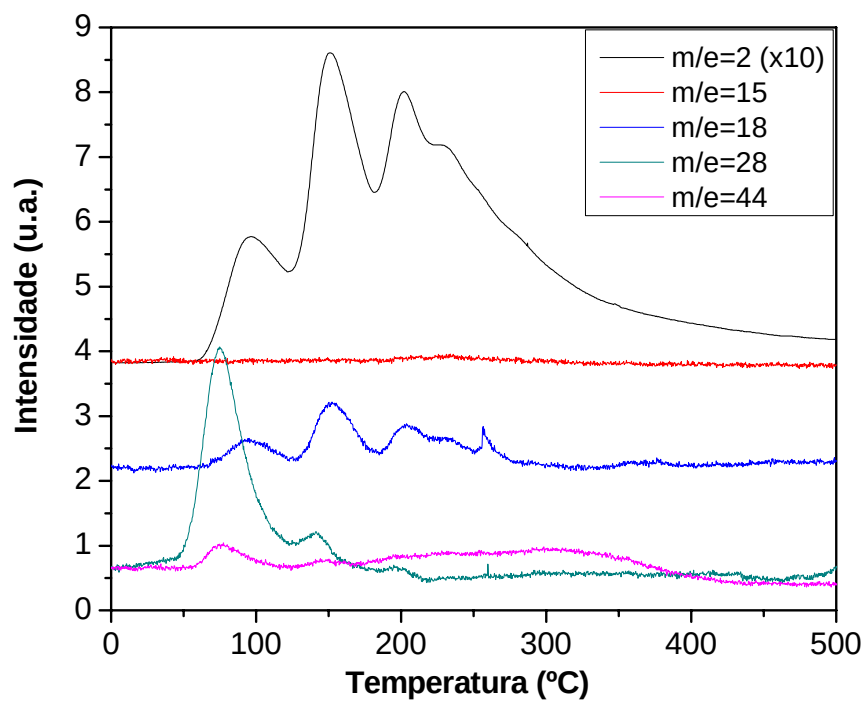


Figura 4.5 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 15 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

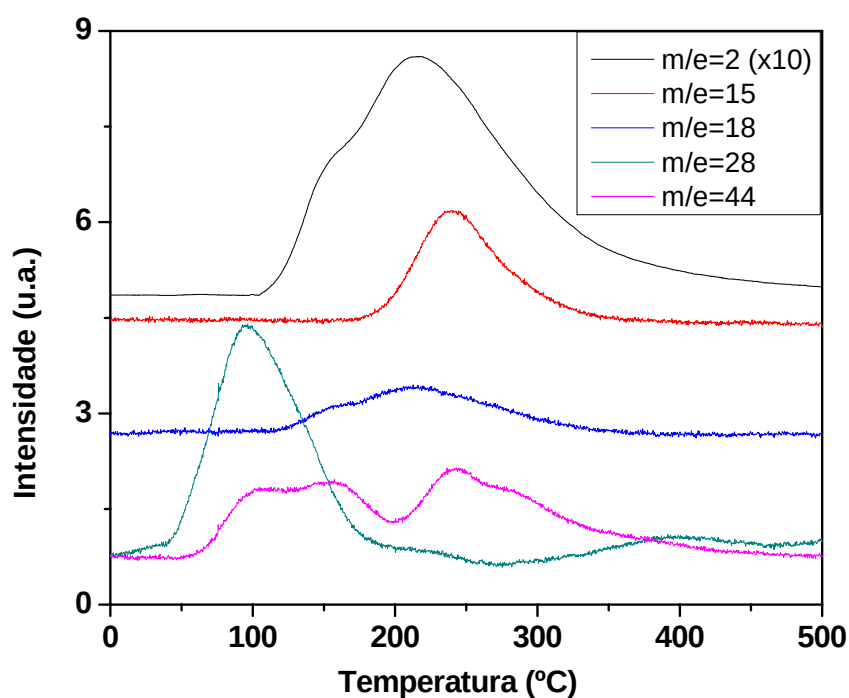


Figura 4.6 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 25 % Co/Nb₂O₅.

Pelos perfis do DTP-CO observa-se que ocorre uma grande dessorção de hidrogênio em torno de 250 °C durante a análise. Esse hidrogênio, provavelmente, ficou estocado no catalisador durante a etapa de redução. Este fenômeno que ocorre com Nb₂O₅ é conhecido com “spillover” de hidrogênio (SOARES, 1997).

A formação de água ocorrida durante o DTP-CO pode ser explicada pela reação de deposição de coque ocorrida entre o CO adsorvido e o H₂ estocado.

O catalisador com 25 % Co apresentou a formação de CH₄ (m/e=15) com um pico a 240 °C, com um consumo de CO (Figura 4.6). A formação de CH₄ ocorreu, provavelmente, entre o CO adsorvido com o H₂ estocado no catalisador, ou seja, reação de metanação.

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam uma comparação dos perfis de dessorção, para os catalisadores, para as massas m/e = 28 (CO) e para m/e = 44 (CO₂), respectivamente.

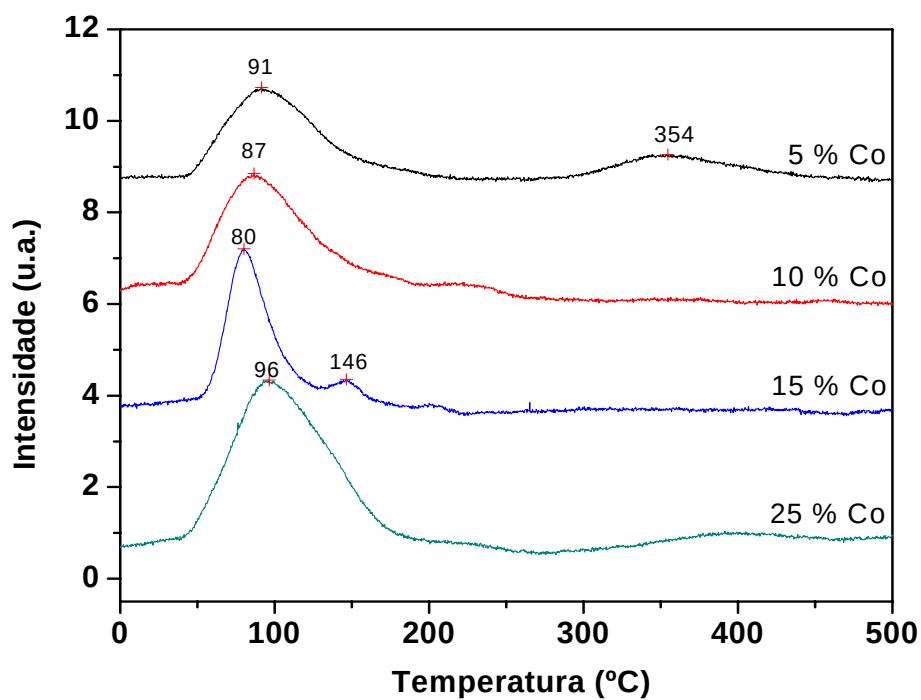


Figura 4.7 – DTP-CO – Perfil da massa 28, CO, dos catalisadores x % Co/Nb₂O₅.

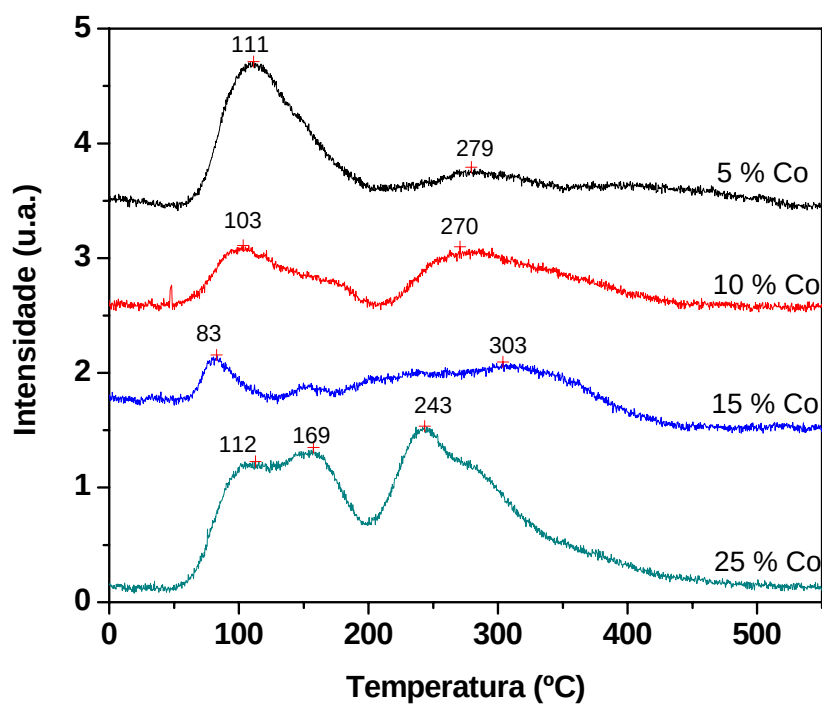


Figura 4.8 – DTP-CO – Perfil da massa 44, CO₂, dos catalisadores x %Co/Nb₂O₅.

Observa-se, pela Figura 4.7, que os principais picos de dessorção de CO estão na faixa de 80 a 100 °C. Observa-se ainda que o aumento do teor de cobalto no catalisador provoca o deslocamento dos picos para menores temperaturas. O catalisador com 5 % Co apresenta dois picos de dessorção um a 91 e outro a 354 °C. O catalisador com 10 % apresentou um pico 87 °C. Já o catalisador com 15 % de cobalto observa-se um pico a 80 e um ombro 146 °C. O catalisador com 25 % de cobalto apresentou um grande pico de dessorção, sendo que o máximo está na temperatura de 96 °C.

Pela Figura 4.8 observa-se que os picos de dessorção de CO₂ ocorrem em temperaturas mais elevadas que a os picos de dessorção de CO. Segundo NAKAMURA (1987) a liberação de CO₂ verificada durante o DTP-CO pode ser atribuída à reação de Boudouard ($2\text{CO} \Rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) que origina um carbono superficial ativo em baixa temperatura.

A Tabela 4.4 mostra as quantidade de CO e CO₂ dessorvidos, uma estimativa da quantidade de CO quimissorvido pelo catalisador e a estimativa da dispersão da fase ativa.

Tabela 4.4 – DTP-CO – Quantidade molar de CO dessorvido e de CO₂ formado.

Catalisador	CO dessorvido [μmol/g _{cat}]	CO ₂ formado [μmol/g _{cat}]	CO _{total} * [μmol/g _{cat}]	Dispersão** [%]
5 % Co/Nb ₂ O ₅	8,93	2,92	14,77	1,79
10 % Co/Nb ₂ O ₅	13,12	1,55	16,22	1,03
15 % Co/Nb ₂ O ₅	17,24	0,63	18,50	1,00
25 % Co/Nb ₂ O ₅	20,12	0,75	21,62	0,56

* Quantidade total de CO quimissorvido, onde $\text{CO}_{\text{total}} = \text{CO} + 2 \times \text{CO}_2$.

** Cálculo baseado na CO/Co(s) = 1:1.

Verifica-se que o aumento do teor de cobalto no catalisador provoca um aumento na quantidade de CO adsorvido. No entanto, o aumento do teor de cobalto provoca uma redução da dispersão da fase ativa no catalisador. MA et al. (2004) sugerem que essa diminuição na dispersão seja devido à formação de grandes partículas de cobalto, o que causaria uma redução da área superficial do catalisador devido a bloqueios de poros, impedindo, portanto, o acesso dos reagentes em alguns sítios ativos. Pode-se observar, na Tabela 4.2, que a área superficial diminui com o aumento do teor de cobalto do catalisador.

4.2 – Testes Catalíticos

4.2.1 – Teste em branco

O resultado teste em branco, em diferentes temperaturas é mostrado na Figura 4.9.

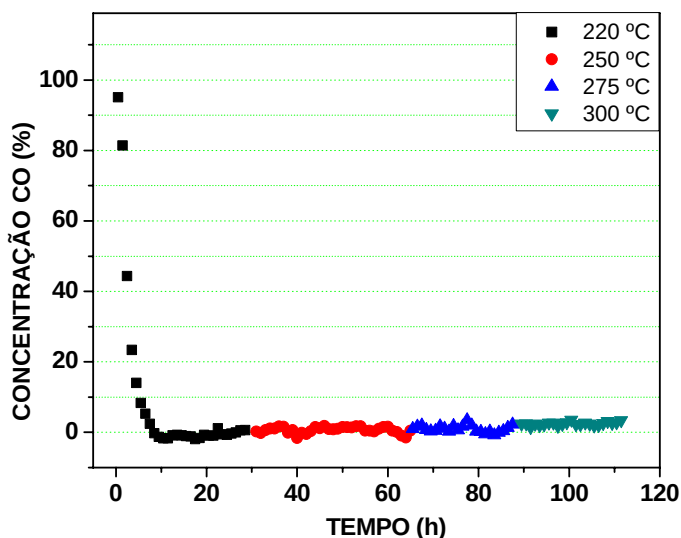


Figura 4.9 – Teste em branco em diferentes temperaturas. Condições: 20 bar e $H_2/CO = 2$.

Verifica-se, pelo teste em branco, que ocorre uma queda na concentração de CO nas primeiras 10 horas de reação, conforme o observado em todos os testes catalíticos. Isto ocorre, provavelmente, devido à diluição do CO na grande quantidade de He pressurizada no reator, pois o “volume morto” é grande, já que o reator possui 500 mL, e a reação ocorre com baixo GHSV. Portanto, foi considerada a conversão apenas após este período de estabilização do reator.

4.2.2 – Efeito do teor de cobalto

Os primeiros testes catalíticos realizados foram para avaliar o efeito do teor de cobalto na conversão de CO (X_{CO}), na seletividade para metano (S_{CH_4}), na seletividade para CO_2 (S_{CO_2}) e na seletividade para hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas, ou seja,

com cinco ou mais carbonos (S_{C5+}). Os testes catalíticos para esta avaliação foram realizados na temperatura de 220 °C, na pressão de 20 bar e utilizando o gás de síntese de razão $H_2/CO=2$.

A evolução pontual dos testes catalíticos, através do tempo de reação, para a avaliação do efeito do teor de cobalto são apresentados nas figuras a seguir. A Figura 4.10 mostra a conversão de CO e as Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, mostram as seletividades para CH_4 , CO_2 e $C5+$, respectivamente. A Tabela 4.5 mostra os resultados da X_{CO} e das seletividades para CH_4 , CO_2 e $C5+$, no tempo em torno de 70 horas, para a avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador.

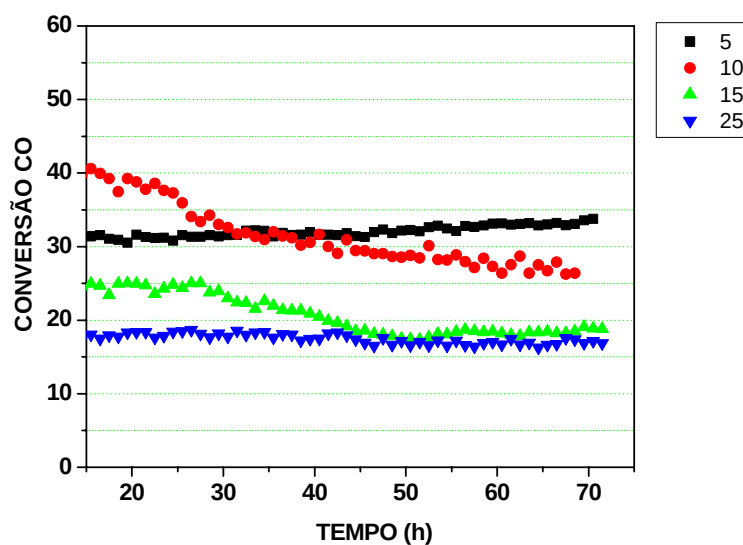


Figura 4.10 – Conversão de CO na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador. Condições da reação: 220 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.

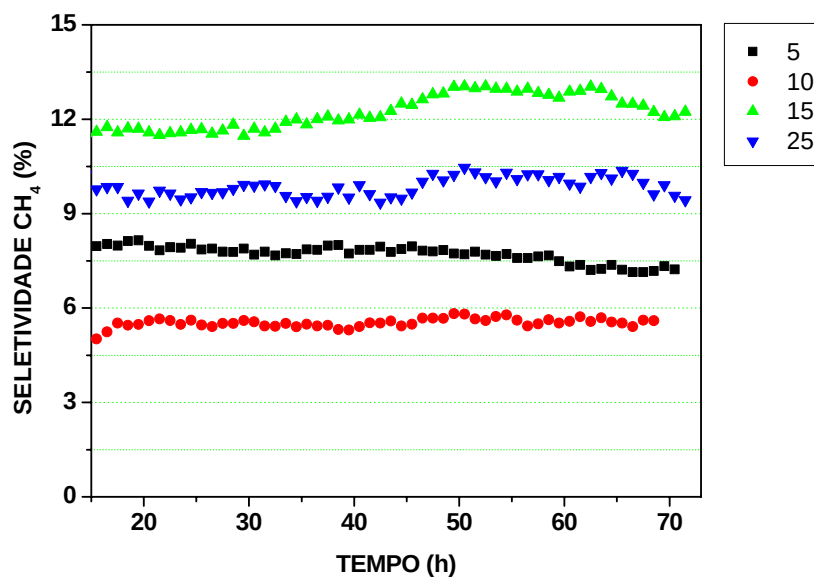


Figura 4.11 – Seletividade para CH_4 na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador. Condições da reação: 220 °C, 20 bar e $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

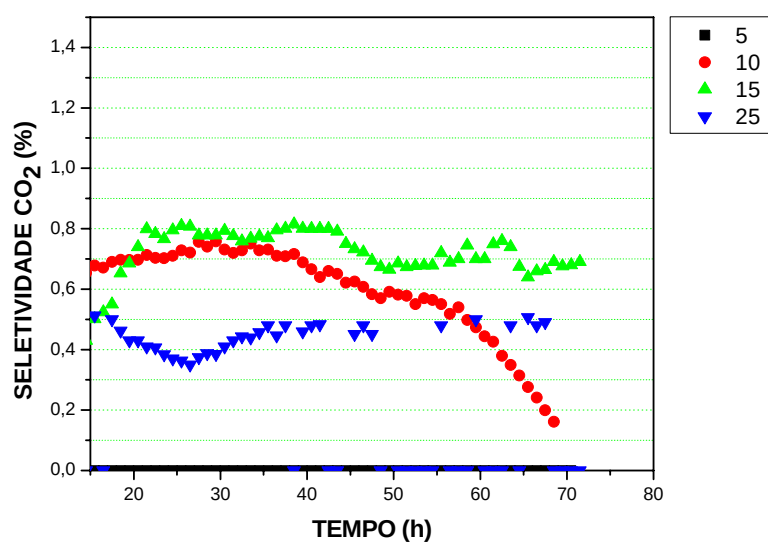


Figura 4.12 – Seletividade para CO_2 na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador. Condições da reação: 220 °C, 20 bar e $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

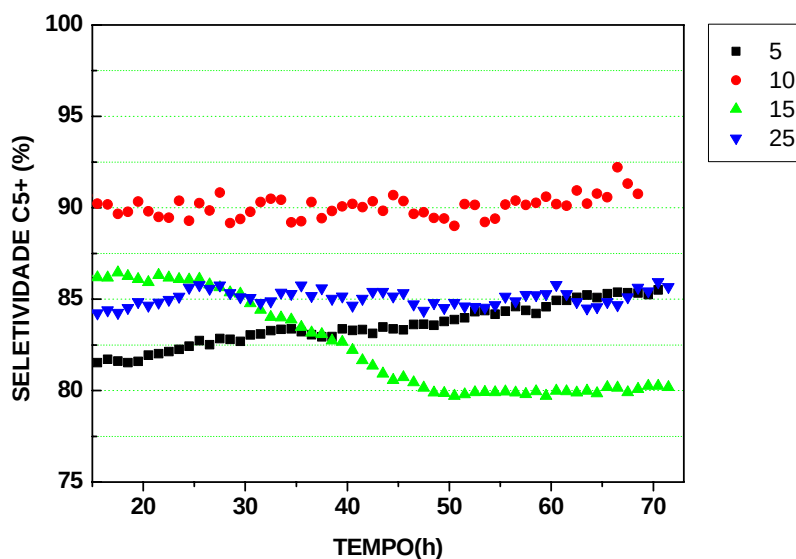


Figura 4.13 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador. Condições da reação: 220 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.

Tabela 4.5 – Conversão de CO (X_{CO}), seletividade para metano (S_{CH_4}), seletividade para CO_2 (S_{CO_2}) e seletividade para hidrocarbonetos com cinco ou mais carbonos (S_{C5+}) dos testes catalíticos para avaliação do efeito do teor de cobalto nos catalisadores de Co/Nb_2O_5 . Condições da reação: 220 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.

% Co no catalisador	X_{CO} [%]	S_{CH_4} [%]	S_{CO_2} [%]	S_{C5+} [%]
5	33	8	0	85
10	28	6	< 1	90
15	18	13	< 1	79
25	17	10	< 1	85

Observa-se que os catalisadores com 5 e 10 % de cobalto apresentaram as maiores atividades, com 33 e 28 % de conversão de CO, nas condições da reação, respectivamente. O aumento da concentração de cobalto, nos catalisadores de Co/Nb_2O_5 , promoveu a diminuição da conversão de CO, isto pode ser devido à redução da área superficial (Tabela 4.2) e da dispersão do cobalto na nióbia (Tabelas 4.4). Segundo JOHNSON et al. (1991) e IGLESIA (1997) altas dispersão de cobalto apresentam alta atividade e estabilidade na SFT.

Observa-se que um aumento no teor de cobalto do catalisador promove uma maior seletividade para hidrocarbonetos leves e uma menor seletividade para hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas. Este fato pode ser explicado pelo aumento do tamanho das

partículas, responsável pela redução da interação metal-suporte (Efeito SMSI), responsável pela formação de espécies como niobato de cobalto.

Apesar do catalisador com 10 % cobalto apresentar uma menor conversão que o catalisador com 5 %, este catalisador obteve um máximo de 90 % para a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas e uma baixa seletividade para a formação de hidrocarbonetos leves, verificada pela formação de metano.

Em todas as concentrações de cobalto que foram avaliadas, verificou-se uma formação pouco expressiva de CO_2 , menores que 1 %. Para o catalisador com 5 % de cobalto não foi evidenciada a formação CO_2 , ou seja, nas condições de temperatura e pressão que foram realizados os testes catalíticos, houve um maior favorecimento para as reações como a 3-1, onde a formação de hidrocarbonetos possui como subproduto a água.

Existe uma grande dificuldade de cálculo do α em reator leito de lama devido à parte dos produtos formados ser arrastado pelo efluente gasoso e parte ficar dissolvido na lama. Esse problema gera uma dificuldade em quantificar os produtos gerados pela SFT. Devido a esse e outros problemas, discute-se, a existência de múltiplas probabilidades de crescimento de cadeias (α), como relatado no Capítulo 2. Assim, a partir da análise do efluente gasoso e da lama do reator, obteve-se a distribuição ASF pelo cálculo das frações mássicas dos hidrocarbonetos formados. Foram considerados os primeiro pontos dos produtos gasosos e os últimos pontos dos da lama, desconsiderando os produtos que ficaram no equilíbrio líquido-vapor. O cálculo do α foi obtido pela regressão linear da distribuição ASF, utilizando a Equação 3-22. No Anexo F, encontram-se os cromatogramas típicos dos produtos gasosos e da lama, obtidos pelo detector de ionização de chama do cromatógrafo.

A Figura 4.14 mostra a distribuição ASF dos produtos na fase gasosa e na fase líquida e os valores de α obtidos por regressão linear para a reação com o catalisador 5 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ a 220 °C, 20 bar e com o gás de síntese com razão $\text{H}_2/\text{CO}=2$. Pela Figura 4.14 nota-se que parte dos produtos formados pela SFT vai para a fase gasosa e parte fica na fase líquida. Observam-se, portanto, dois diferentes $\alpha(s)$, de 0,67 para os produtos gasosos e de 0,87 para os produtos líquidos. O baixo valor de α obtido para os produtos gasosos está coerente com a observação experimental, uma vez que produtos gasosos são compostos, principalmente, de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, assim como, o alto valor de α obtido para os produtos líquidos, o qual mostra a formação de hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas. Estimando-se, assim, um valor médio para a probabilidade de crescimento de cadeia.

As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram as distribuições ASF e o cálculo dos α para os catalisadores com 10, 15 e 25 % de Co, respectivamente. A Tabela 4.6 mostra os valores do α dos produtos gasosos, do α da lama e do α médio.

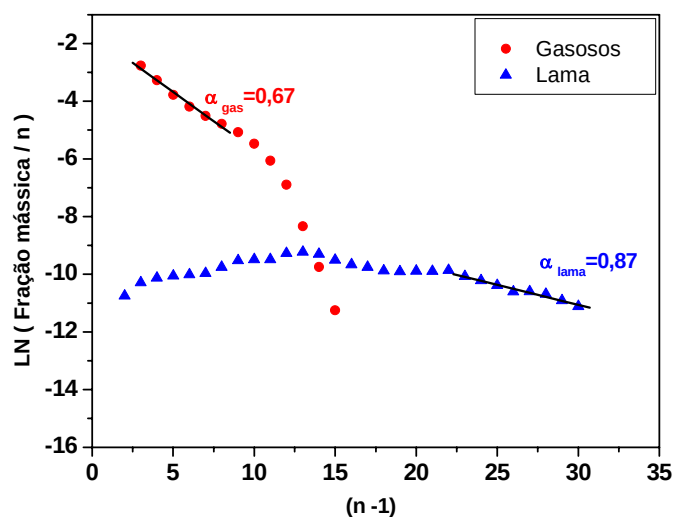


Figura 4.14 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 5 % Co/Nb₂O₅, a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão H₂/CO = 2.

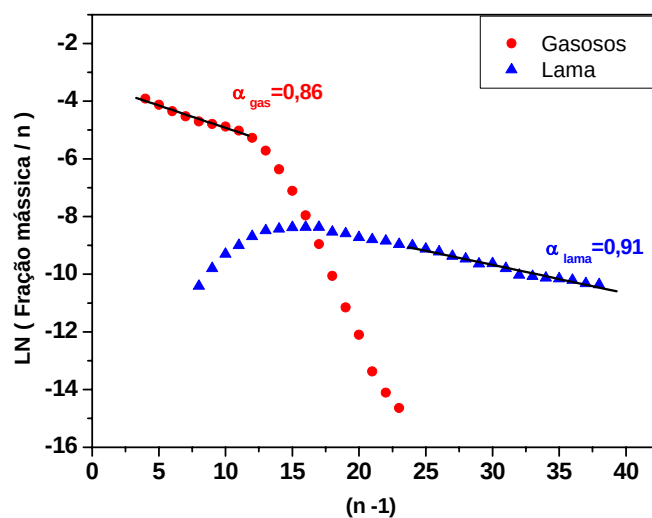


Figura 4.15 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão H₂/CO = 2.

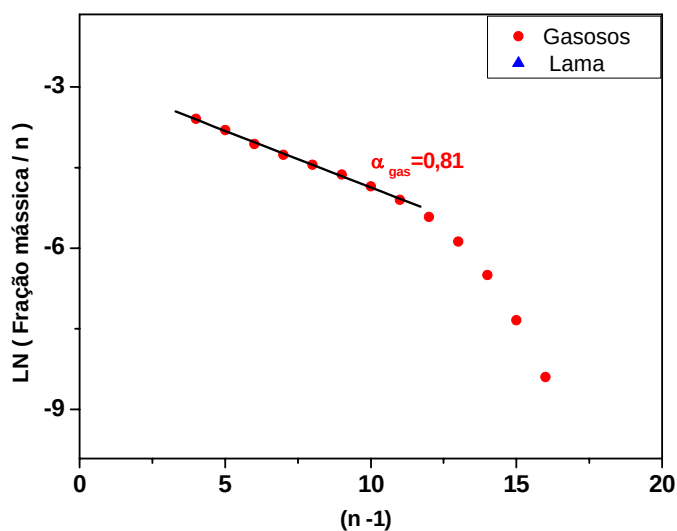


Figura 4.16 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 15 % Co/Nb₂O₅, a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão H₂/CO = 2.

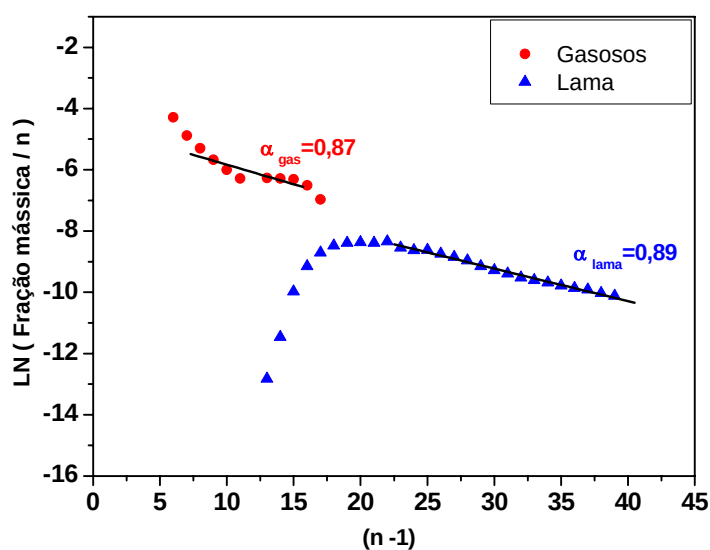


Figura 4.17 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 25 % Co/Nb₂O₅, a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão H₂/CO = 2.

Tabela 4.6 – Probabilidades de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador.

<i>Concentração de Co</i> <i>[%]</i>	<i>α</i> <i>gasosos</i>	<i>α</i> <i>lama</i>	<i>α</i> <i>médio</i>
5	0,67	0,87	0,77
10	0,86	0,91	0,89
15	0,81	-	0,81
25	0,87	0,89	0,88

O catalisador com 10 % Co apresentou o maior α (0,89), confirmando a alta seletividade para hidrocarbonetos com 5 ou mais carbonos (S_{C5+}). Não se calculou o α da lama, para o teste catalítico com catalisador com 15 % Co, devido à ocorrência de problemas com esta. Assim na Figura 4.16 é apresentada apenas a distribuição dos produtos gasosos.

Os resultados obtidos para o estudo do efeito do teor de cobalto no catalisador estão de acordo os dados da literatura, onde se relata que a atividade e seletividade são dependentes do suporte e do teor de cobalto no catalisador (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984; MA et al., 2004; HOSSEINI et al., 2005). Altos teores de cobalto causam modificações na estrutura do catalisador e conseqüentemente promove alterações nos produtos da SFT. MA et al. (2004), utilizando catalisadores Co/carbono ativado, obtiveram a maior seletividade para hidrocarbonetos na faixa do diesel com catalisador com até 10 % de Co (Tabela 2.4). Com os catalisadores com 15 e 25 % Co-Ru/ γ - Al_2O_3 , HOSSEINI et al. (2005) em seu planejamento experimental, obtiveram os resultados com o teor de cobalto de 25%.

4.2.3 – Efeito da temperatura

Os testes catalíticos para avaliar o efeito da temperatura de reação foram realizados com o catalisador 10 % Co/ Nb_2O_5 , pois este catalisador apresentou a maior seletividade a hidrocarbonetos com longa cadeia (S_{C5+}). Estes testes catalíticos ocorreram com pressão de reação de 20 bar e utilizando o gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.

A evolução pontual dos testes catalíticos, através do tempo de reação, para a avaliação do efeito da temperatura, são apresentados a seguir. A Figura 4.18 mostra a conversão de CO e as Figuras 4.19, 4.20 e 4.21, mostram as seletividades para CH_4 , CO_2 e $C5+$, respectivamente.

Na Tabela 4.7 estão os resultados, nos tempos em torno de 70 horas, da X_{CO} e das seletividades para CH_4 , CO_2 e $C5+$ para a avaliação do efeito da temperatura.

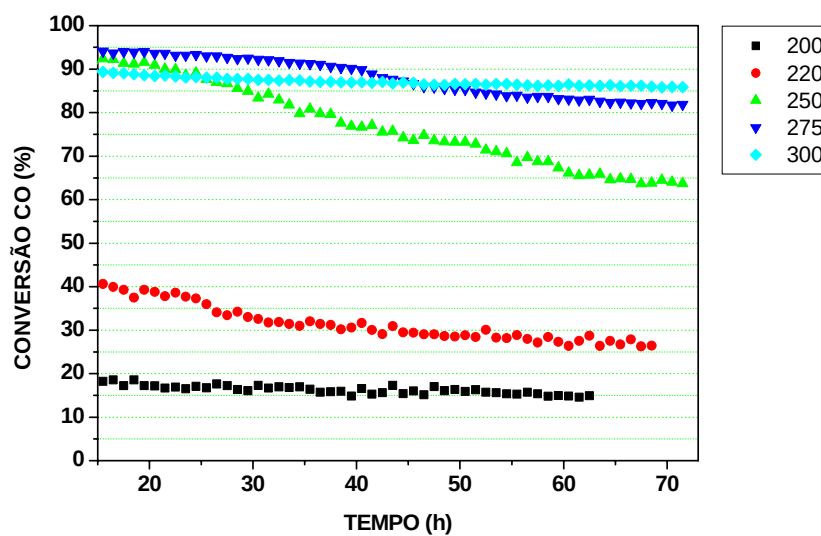


Figura 4.18 – Conversão de CO na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, pressão 20 bar e H₂/CO = 2.

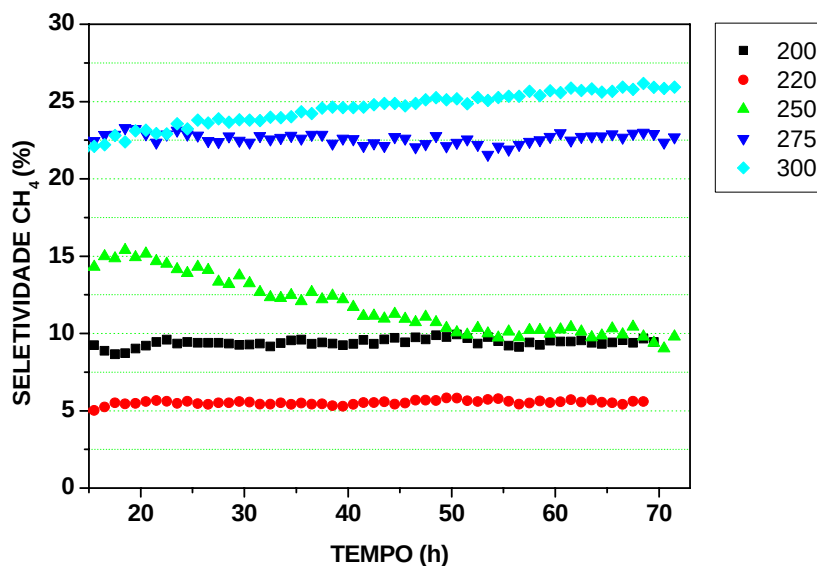


Figura 4.19 – Seletividade para CH₄ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, pressão 20 bar e H₂/CO = 2.

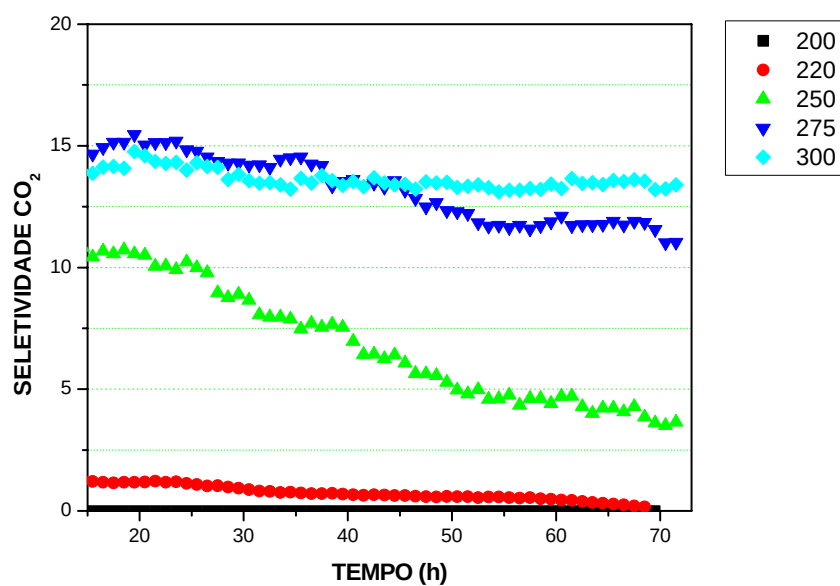


Figura 4.20 – Seletividade para CO₂ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, pressão 20 bar e H₂/CO = 2.

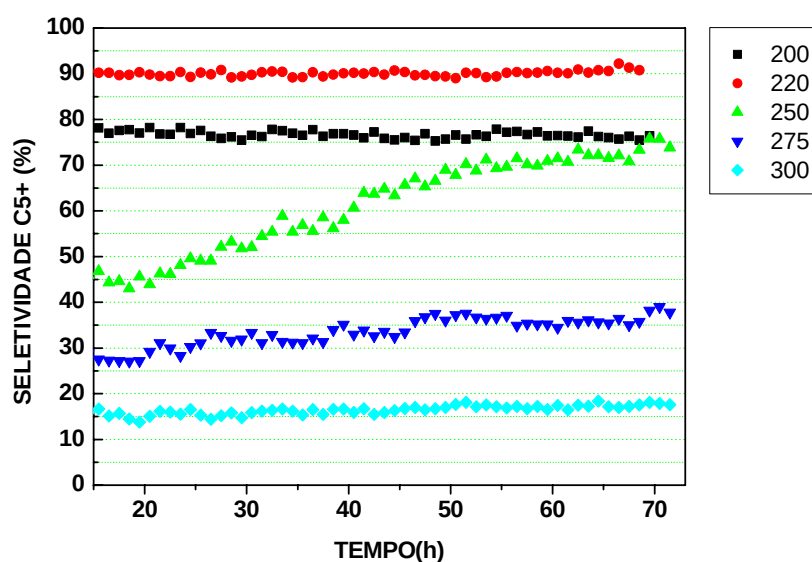


Figura 4.21 – Seletividade para C₅+ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, pressão 20 bar e H₂/CO = 2.

Tabela 4.7 – Conversão de CO (X_{CO}), seletividade para metano (S_{CH_4}), seletividade para CO_2 (S_{CO_2}) e seletividade para hidrocarbonetos com cinco ou mais carbonos (S_{C5+}) dos testes catalíticos para avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.

T [°C]	X_{CO} [%]	S_{CH_4} [%]	S_{CO_2} [%]	S_{C5+} [%]
200	15	9	0	76
220	28	6	< 1	90
250	65	10	4	73
275	82	22	12	35
300	86	25	13	17

Verificou-se o aumento crescente da atividade do catalisador com a temperatura. O aumento é mais sensível a partir de 250 °C, atingindo valores próximos a 90 % a 300 °C. Estes resultados devem-se, provavelmente, a estabilidade dos sítios interfaciais entre Co e o Nb₂O₅ parcialmente reduzidos na promoção do crescimento da cadeia carbônica.

A 220 °C seletividade para hidrocarbonetos de cadeias longas foi 90 %. Nota-se que em temperatura acima de 250 °C, esta seletividade a hidrocarbonetos pesados decresce. Portanto, o aumento da temperatura de 200 para 220 °C favorece a formação de hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas (seletividade para C5+), com uma conseqüente diminuição para hidrocarbonetos leves. Mas em temperaturas acima de 250 °C ocorre uma maior formação de hidrocarbonetos de leves, verificada pela formação de metano e de CO₂ e uma redução significativa da seletividade para hidrocarbonetos pesados.

Portanto, a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas é favorecida por temperaturas maiores que 220 e menores que 250 °C. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por EVERSON E MOULDER (1993) e PELUSO et al. (2001), onde o aumento da temperatura na faixa de 209 a 226 °C e de 230 a 250 °C, respectivamente, levou ao aumento das conversões de CO e a seletividade na direção de hidrocarbonetos com alta massa molecular.

Na Figura 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 são apresentadas as distribuições ASF para os produtos formados pela reação de SFT para as temperaturas de 200, 220, 250, 275 e 300 °C. Na Tabela 4.8 estão o valor do α dos produtos gasosos, do α da lama e do α médio.

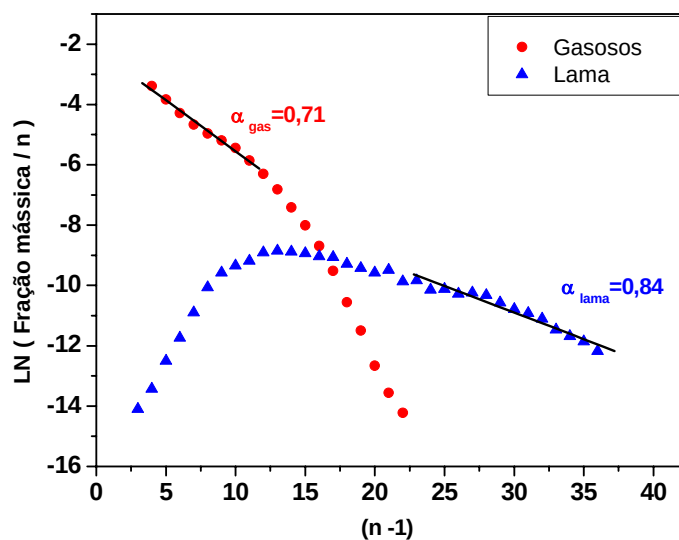


Figura 4.22 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, 200 °C, 20 bar e H₂/CO = 2.

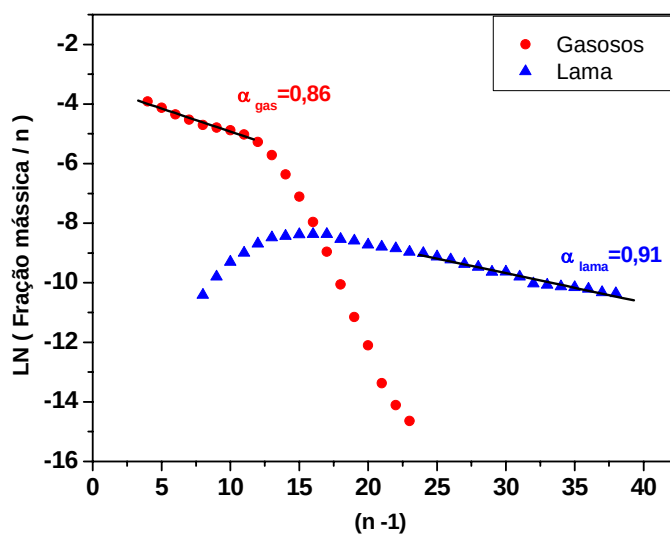


Figura 4.23 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, 220 °C, 20 bar e H₂/CO = 2.

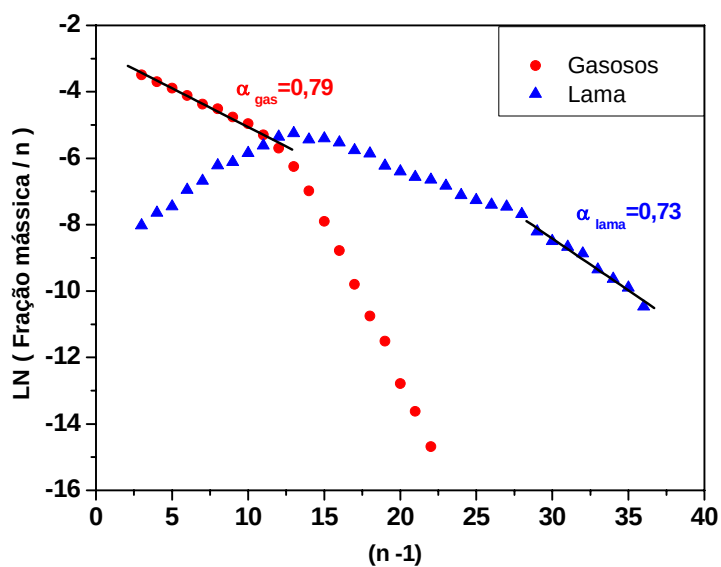


Figura 4.24 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, 250 °C, 20 bar e H₂/CO = 2.

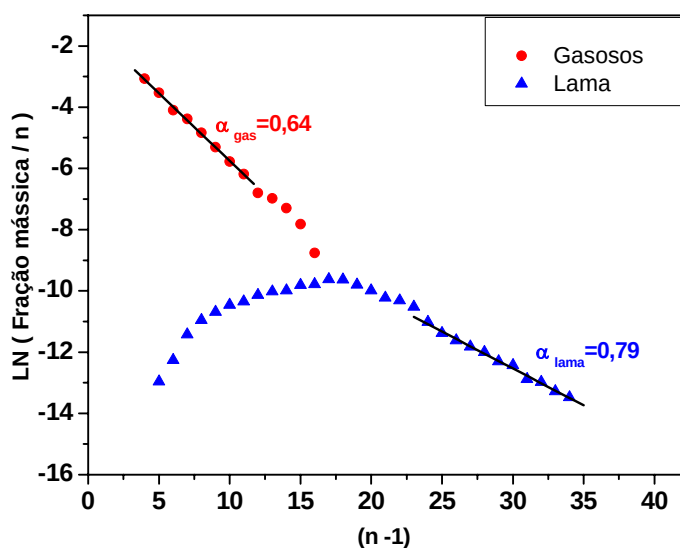


Figura 4.25 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, 275 °C, 20 bar e H₂/CO = 2.

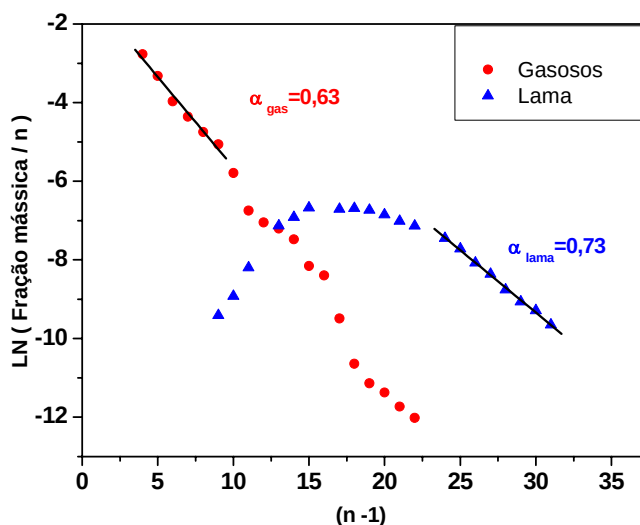


Figura 4.26 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb₂O₅, 300 °C, 20 bar e H₂/CO = 2.

Tabela 4.8 - Probabilidade de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da temperatura.

<i>Temperatura</i> °C	α <i>gasosos</i>	α <i>lama</i>	α <i>médio</i>
200	0,71	0,84	0,78
220	0,86	0,91	0,89
250	0,79	0,73	0,76
275	0,64	0,79	0,72
300	0,63	0,73	0,68

Pela Tabela 4.8, que os maiores valores de α , correspondem às temperaturas até 250 °C. Em temperaturas maiores há a diminuição da seletividade a hidrocarbonetos com grandes cadeias carbônicas. O aumento da temperatura promoveu o aumento da conversão de CO, mas conseqüentemente diminuiu a seletividade a hidrocarbonetos pesados. Vale ressaltar que o objetivo de se trabalhar com altas temperaturas de reação na SFT é obter o melhor equilíbrio entre a maior conversão de reagente e a maior seletividade a hidrocarbonetos na faixa de diesel (C₁₂-C₁₈). Portanto, a 250 °C obteve-se um máximo de seletividade a hidrocarbonetos pesados (S_{C₅+} = 73%) e com uma alta atividade (X_{CO} = 65%).

A formação de CO_2 , verificada principalmente nas reações com temperaturas acima de 250°C (Figura 4.20) pode ser ocasionada pela reação de formação de hidrocarbonetos, onde o subproduto é CO_2 (Equações 2-5 e 2-7), pois aumento temperaturas favorecem essa reação. Outra possibilidade para a formação de CO_2 seria a reação de Shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), onde o CO estaria reagindo com a água formada pelas reações de formação dos hidrocarbonetos (Equações 2-4 e 2-6). Assim, foi realizado o cálculo da variação da energia de Gibbs, o ΔG , de algumas das reações envolvidas na SFT, na faixa de temperatura de reação (200 a 300°C). Os resultados destes cálculos são mostrados na Figura 4.27.

Verificou-se, pela Figura 4.27, que as reações de formação de hidrocarbonetos são fortemente influenciadas pela temperatura de reação. Comparando-se a formação dos hidrocarbonetos CH_4 , C_5H_{12} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ e $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, verifica-se que a temperatura provoca um aumento do ΔG mais pronunciado quanto maior a cadeia carbônica do hidrocarboneto formada.

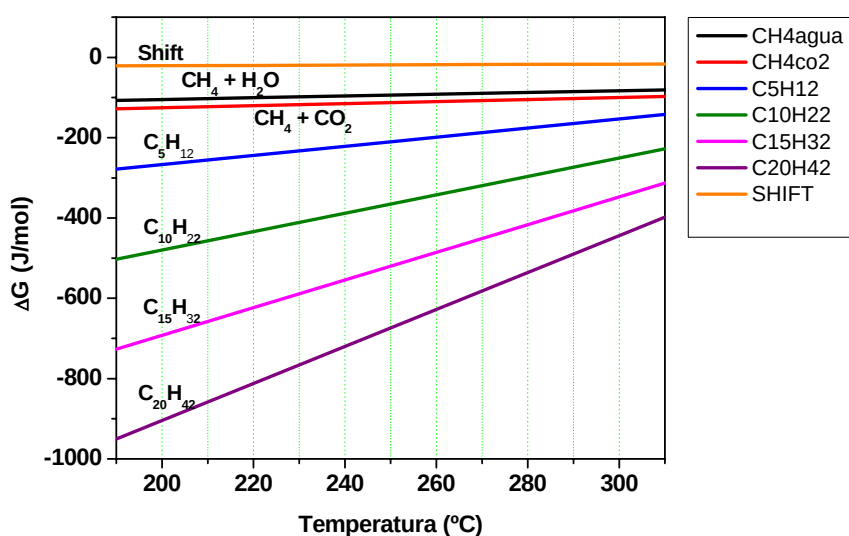


Figura 4.27 – Energia Gibbs para as reações de SFT .

A reação de Shift possui os maiores valores de ΔG , ou seja, esta reação é a menos favorecida. Além disso, esta reação é pouco influenciada pelo aumento da temperatura. Em relação à reação de formação de hidrocarbonetos onde o subproduto é CO_2 , verificou-se, pela reação de formação de metano, que, em qualquer temperatura, esta reação é mais favorecida que a reação onde o subproduto é água, devido aos seus menores valores de ΔG .

4.2.4 – Efeito da pressão

Na avaliação do efeito da pressão foi utilizado o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅ e o gás de síntese de razão H₂/CO = 2. A temperatura de reação utilizada para esta avaliação foi de 275°C. Esta temperatura foi escolhida, pois esta é a temperatura utilizada para produção de gás de síntese a partir de biomassa. SOARES et al. (2006), em um recente trabalho de grande repercussão conseguiram produzir, em fase gasosa, gás de síntese a partir de uma mistura de glicerol e água. Estes autores utilizaram uma pressão em torno de 10 bar e temperaturas superiores a 250 °C. Logo objetivando uma integração energética entre a reação endotérmica de reforma do glicerol e a exotérmica da SFT, procurou-se avaliar o efeito da pressão nesta temperatura.

A evolução pontual dos testes catalíticos, através do tempo de reação, para a avaliação do efeito da pressão, são apresentados a seguir. A Figura 4.28 mostra a conversão de CO e as Figuras 4.29, 4.30 e 4.31, mostram as seletividades para CH₄, CO₂ e C5+, respectivamente. Na Tabela 4.9 estão os resultados, nos tempos em torno de 140 horas, da X_{CO} e das seletividades para CH₄, CO₂ e C5+ para a avaliação do efeito da pressão.

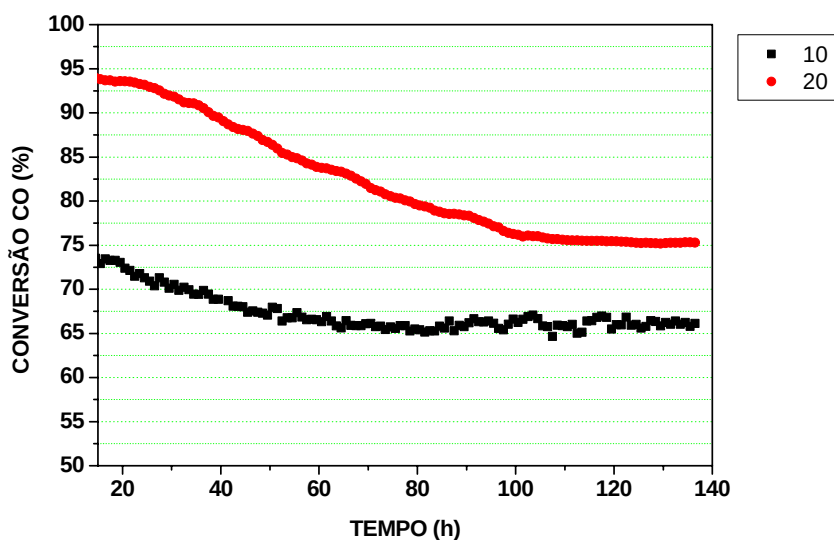


Figura 4.28 – Conversão de CO na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, temperatura de 275 °C e H₂/CO = 2.

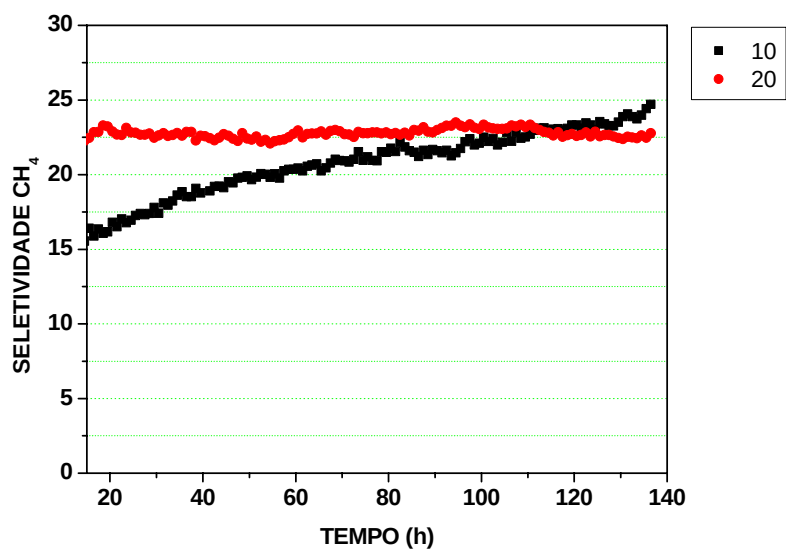


Figura 4.29 – Seletividade para CH_4 na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, temperatura de 275 °C e $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

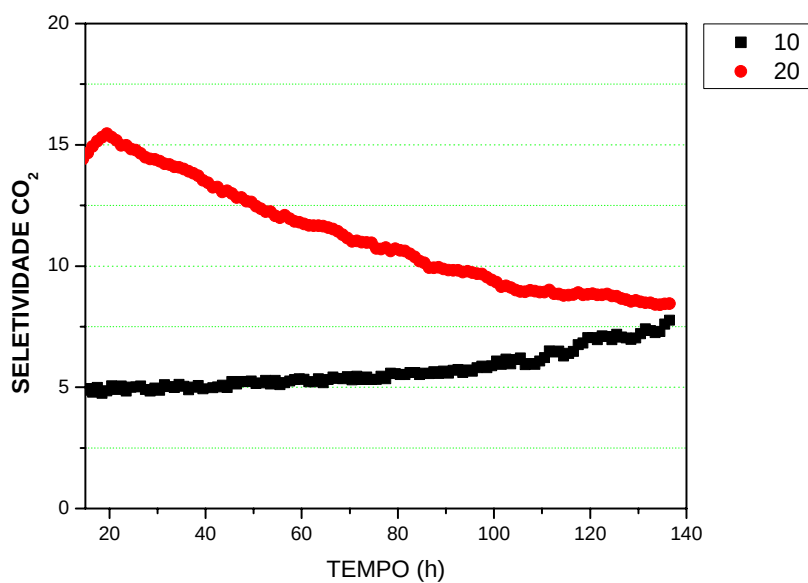


Figura 4.30 – Seletividade para CO_2 na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, temperatura de 275 °C e $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

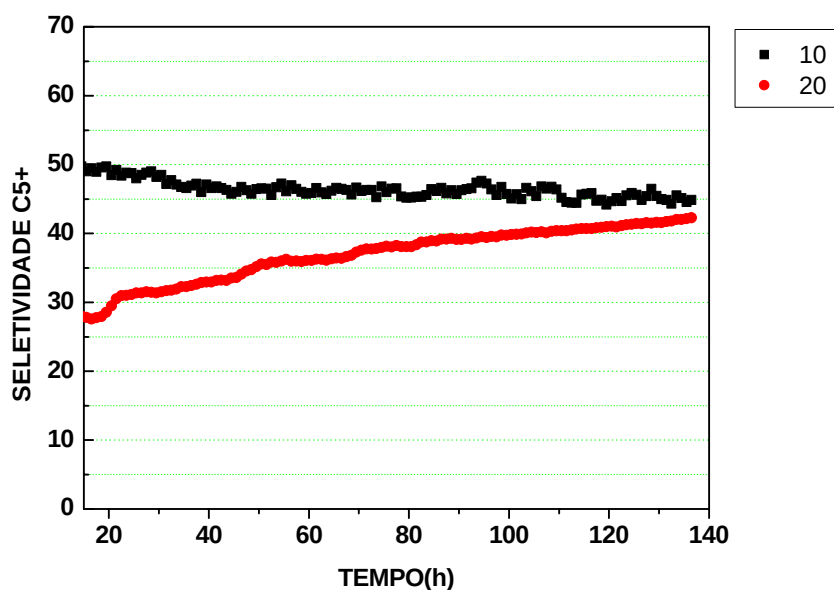


Figura 4.31 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, temperatura de 275 °C e H₂/CO = 2.

Tabela 4.9 – Conversão de CO (X_{CO}), seletividade para metano (S_{CH₄}), seletividade para CO₂ (S_{CO₂}) e seletividade para hidrocarbonetos com cinco ou mais carbonos (S_{C5+}) dos testes catalíticos para avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, temperatura de 275 °C e H₂/CO = 2.

P [bar]	X _{CO} [%]	S _{CH₄} [%]	S _{CO₂} [%]	S _{C5+} [%]
10	66	24	7	45
20	75	22	8	43

A redução na pressão de operação de 20 para 10 bar causou uma redução, em torno de 10 %, na conversão de CO. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por O'SHEA et al. (2005) e BARTHOLOMEW (1990). Estes autores explicam que o aumento da pressão favorece a conversão de CO devido à ocorrência da segregação das partículas de cobalto que aumenta a área superficial específica e conseqüentemente, o número de sítios ativos. Além disso, segundo BREMAN et al. (1994), maiores conversão de CO são obtidas com aumento da pressão devido a uma maior solubilidade do CO e H₂ no solvente. A seletividade foi pouco influenciada pela redução da pressão, verifica-se um aumento de 2 % na seletividade para hidrocarbonetos leves e para hidrocarbonetos de cadeias longas e reduzindo a seletividade para CO₂, com a redução da pressão.

Os resultados da seletividade para C5+ são justificados pela distribuição ASF e cálculo do α , apresentados pelas Figuras 4.32 e 4.33. A Tabela 4.10 mostra os valores do α dos produtos gasosos, do α da lama e do α médio.

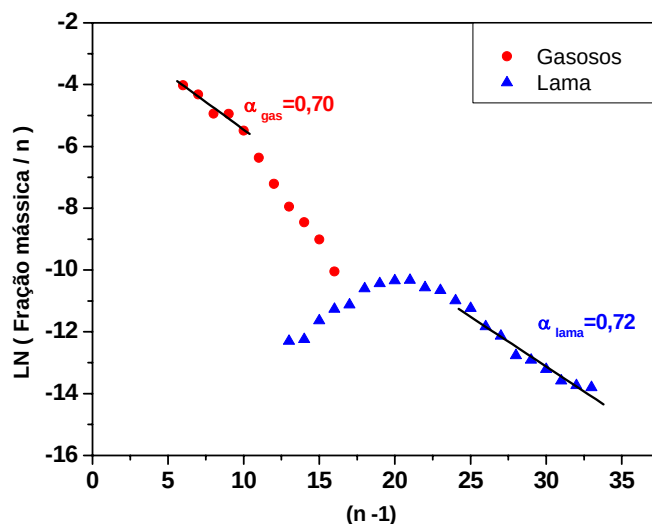


Figura 4.32 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, 275 °C, 10 bar e H₂/CO = 2.

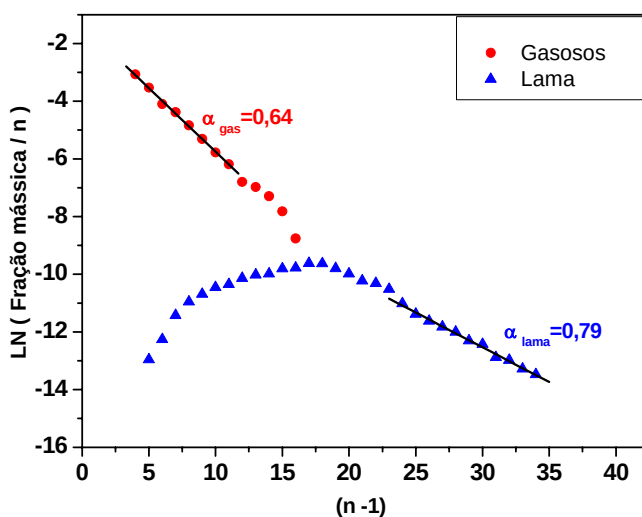


Figura 4.33 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, 275 °C, 20 bar e H₂/CO = 2.

Tabela 4.10 – Probabilidades de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da pressão.

<i>Pressão bar</i>	<i>α gasosos</i>	<i>α lama</i>	<i>α médio</i>
10	0,70	0,72	0,71
20	0,64	0,79	0,72

Observa-se que, para as condições escolhidas, a redução da pressão não causou grande influência na distribuição dos produtos, conseqüentemente, no valor de α . A diminuição da pressão de operação causou um pequeno aumento da seletividade para hidrocarbonetos pesados.

Os resultados obtidos na avaliação do efeito da pressão, para a faixa de pressão 10 a 20 bar, temperatura 275 °C e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$ para catalisador 10 % Co/Nb₂O₅ sugerem que uma redução de 50 % na pressão de operação provoca uma redução em torno de 10 % na atividade, não exercendo grande influência na distribuição dos produtos, ou seja, a redução da pressão de operação causa uma diminuição na quantidade de produtos obtidos, porém preserva a qualidade destes produtos.

Portanto, na temperatura e na pressão de gaseificação de biomassa, os catalisadores de cobalto suportados em nióbia, mostram-se promissores para produção de combustíveis líquidos.

4.2.5 – Efeito da razão H_2/CO do gás de síntese

Os testes catalíticos para avaliar o efeito da razão H_2/CO do gás de síntese, na X_{CO} , na S_{CH_4} , na S_{CO_2} e na S_{C_5+} , foram realizados com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, na temperatura 250 °C e pressão de 20 bar. A temperatura de reação utilizada para a avaliação do efeito da razão H_2/CO no gás de síntese foi de 250 °C devido a uma maior produção de hidrocarbonetos com grandes cadeias carbônicas obtidos no estudo do efeito da temperatura de reação.

A evolução pontual dos testes catalíticos, através do tempo de reação, para a avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese, é apresentada a seguir. A Figura 4.34 mostra a conversão de CO e as Figuras 4.35, 4.36 e 4.37, mostram as seletividades para CH₄, CO₂ e C₅+, respectivamente.

Na Tabela 4.11 estão os resultados, nos tempos em torno de 70 horas, da X_{CO} e das seletividades para CH_4 , CO_2 e $C5+$ para a avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese.

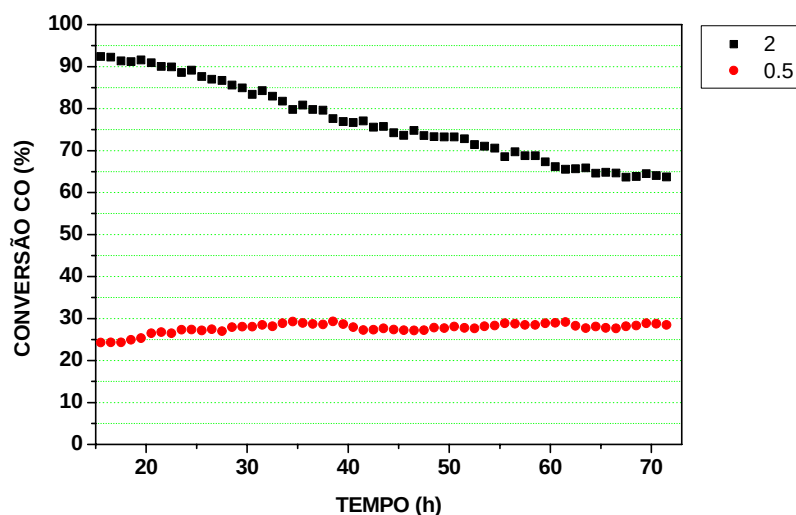


Figura 4.34 – Conversão de CO na avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.

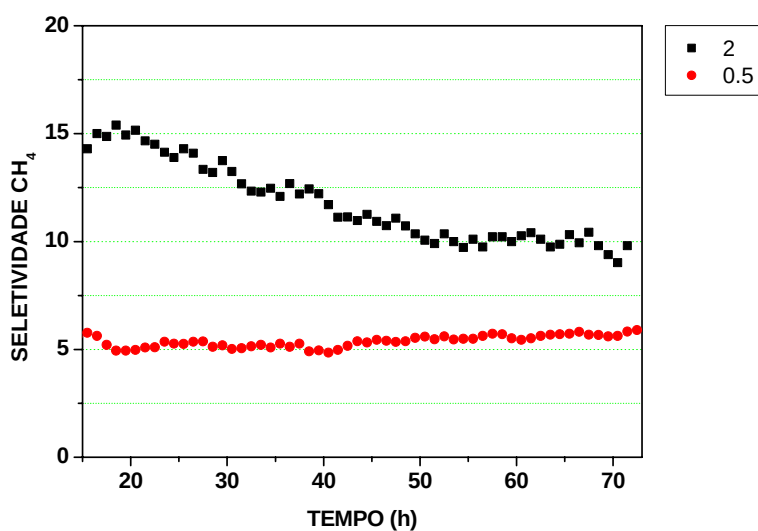


Figura 4.35 – Seletividade para CH_4 na avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.

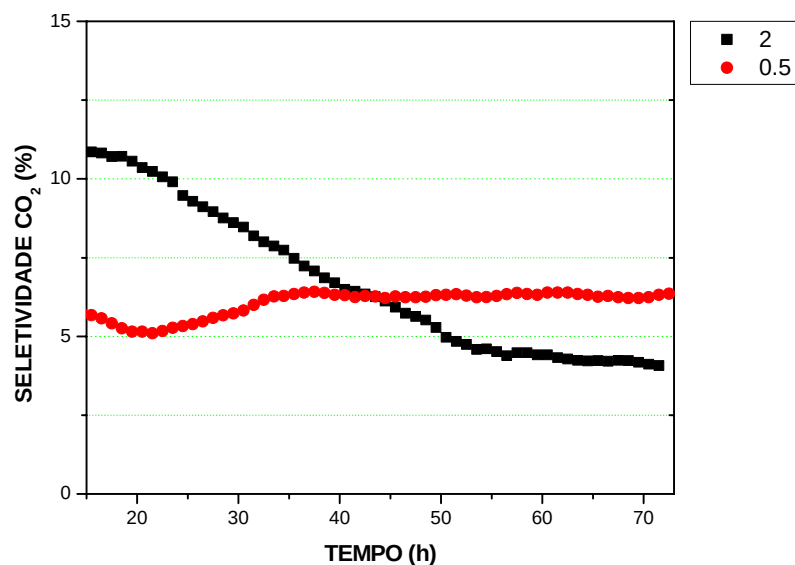


Figura 4.36 – Seletividade para CO₂ na avaliação do efeito da razão H₂/CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.

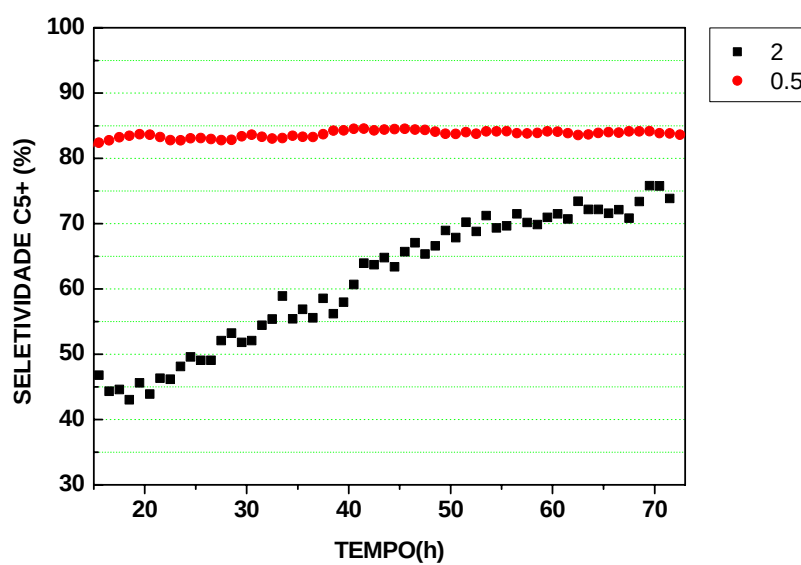


Figura 4.37 – Seletividade para C₅+ na avaliação do efeito da razão H₂/CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.

Tabela 4.11 – Conversão de CO (X_{CO}), seletividade para metano (S_{CH_4}), seletividade para CO_2 (S_{CO_2}) e seletividade para hidrocarbonetos com cinco ou mais carbonos (S_{C5+}) dos testes catalíticos para avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.

H_2/CO	X_{CO} [%]	S_{CH_4} [%]	S_{CO_2} [%]	S_{C5+} [%]
2	65	10	4	73
0,5	28	6	6	84

Verifica-se que a diminuição da razão H_2/CO do gás de síntese causa uma considerável redução na conversão (37 %), mas em contrapartida aumentou a produção dos hidrocarbonetos com grandes cadeias carbônicas, promovendo a redução da formação de hidrocarbonetos leves. Pelos resultados obtidos por PELUSO et al. (2001) a redução da razão H_2/CO , em diferentes temperaturas, causa uma redução na conversão de CO (Figura 2.11).

A maior seletividade para hidrocarbonetos com grandes cadeias carbônicas pode ser confirmada pelas Figuras 4.38 e 4.39, onde é apresentada as distribuições ASF dos produtos gasosos e da lama. Na Tabela 4.12 está α dos produtos gasosos, α da lama e o α da estimativa.

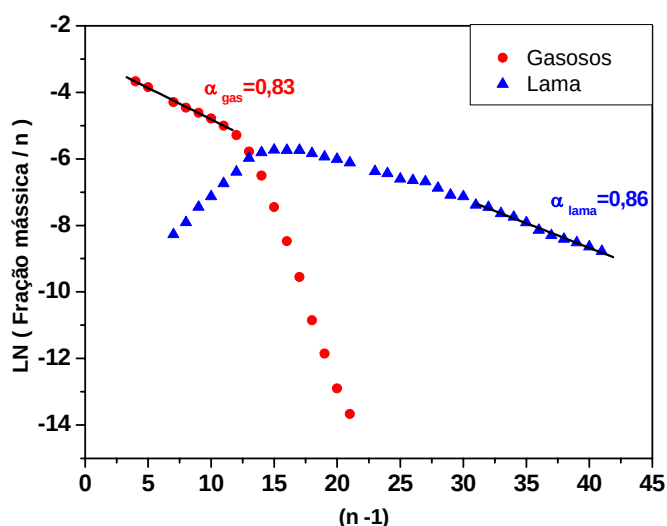


Figura 4.38 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, 250 °C, 20 bar e $H_2/CO=0,5$.

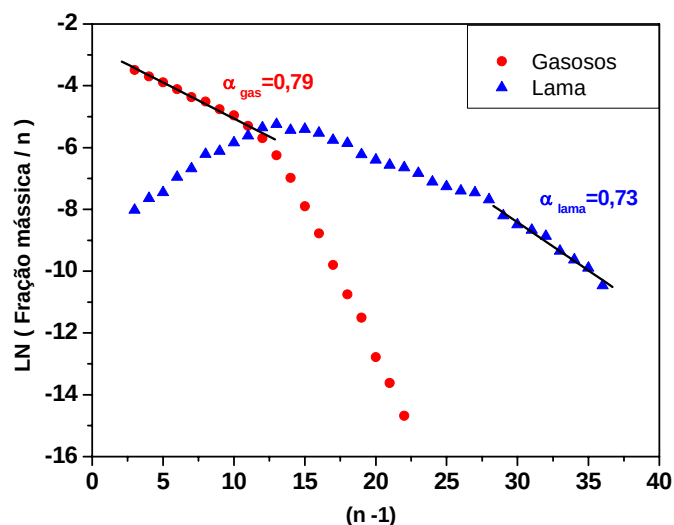


Figura 4.39 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb₂O₅, 250 °C, 20 bar e $H_2/CO=2$.

Tabela 4.12 - Probabilidade de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese.

H_2/CO	α <i>gasosos</i>	α <i>lama</i>	α <i>médio</i>
0,5	0,83	0,86	0,85
2	0,79	0,73	0,76

Observa-se uma maior produção de hidrocarbonetos com maiores cadeias carbônicas para a razão $H_2/CO = 0,5$ justificados pelos valores de α (0,85). Estes resultados são confirmados pelos resultados obtidos por PATZLAFF (2002), onde o aumento da pressão da pressão parcial de CO resulta no aumento da probabilidade de crescimento da cadeia carbônica e diminuindo os desvios da distribuição ASF, para catalisador de Co-ZrO₂-SiO₂ e temperatura de 220 °C (493K) (Figuras 2.8 e 2.9).

Não apenas pelo alto valor de α , mas pela distribuição observada na Figura 4.38, nota-se a grande tendência de formação de hidrocarbonetos pesados quando utilizado o gás de síntese de razão $H_2/CO = 0,5$, nestas condições. Além disso, verificou-se, após este teste catalítico que a lama resultante se solidificou a temperatura ambiente devido a grande concentração de hidrocarbonetos pesados formados. Assim para a produção mais seletiva de hidrocarbonetos na faixa de gasolina e diesel deve-se utilizar um gás de síntese com maiores razões H_2/CO .

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 - Conclusões

- Catalisadores de cobalto suportados em óxido de nióbio, preparados pelo método de precipitação, mostram-se eficientes na produção de hidrocarbonetos com grandes cadeias carbônicas em reatores de leito de lama. Observou-se que as condições de operação e a concentração de cobalto no catalisador exercem grandes influências na atividade e na seletividade dos diversos produtos formados.
- No estudo da influência do teor de cobalto no catalisador $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, verificou-se que o teor mais adequado para a produção de hidrocarbonetos com grandes cadeias carbônicas, na faixa da gasolina e diesel, e com maiores conversões está entre 5 e 10 % Co.
- O aumento da temperatura resultou em uma maior conversão de CO. O catalisador 10% $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, à temperatura de 250 °C, obteve a maior seletividade (73%) com a maior conversão de CO. E em temperaturas acima de 250 °C, verificou uma maior formação de hidrocarbonetos leves e de CO_2 .
- Na avaliação do efeito da pressão, os testes realizados na faixa entre 10 e 20 bar mostraram que a redução da pressão provoca a redução da conversão de CO, mas não influencia a seletividade dos produtos obtidos. Estes resultados sugerem que a qualidade dos produtos obtidos pela SFT não será muito afetada quando se faz necessário operar com menores pressões, como no caso de se trabalhar com uma integração energética com a gaseificação/reforma do glicerol.
- A composição do gás de síntese causa grande influência na distribuição dos produtos, pois a utilização de baixas razões H_2/CO resulta na produção de hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas.

5.2 – Sugestões

- Avaliar o efeito da dispersão do cobalto sobre nióbia. A utilização de promotores para esta finalidade poderia contribuir melhorar a qualidade dos catalisadores produzidos.
- Estudar o efeito da preparação de catalisador utilizando outros métodos de preparação e obter de outros suportes de nióbio com maiores áreas superficiais.
- Realizar testes catalíticos entre as temperaturas de 220 e 250 °C visando obter a temperatura ótima de reação, onde obtenha altas conversões com alta probabilidade de crescimento de cadeia.
- Avaliar o efeito do GHSV e da agitação como parâmetro de influência no processo de produção de hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas.
- Realizar um planejamento experimental utilizando ferramentas estatísticas visando obtenção do ótimo de todas as variáveis que influenciam no processo de síntese de Fischer-Tropsch em leito de lama agitado.
- Aprimorar as metodologias de cálculo para a seletividade global.
- Fazer um estudo termodinâmico de equilíbrio líquido-vapor (ELV), para o reator leito de lama, a partir da composição da fase vapor, com a finalidade de cálculo da composição dos hidrocarbonetos presentes na fase líquida.

Anexos

1 – Anexo A – Métodos Cromatográficos

1.1 – Método de Análise de Oxigênio

Detectores em série, TCD e FID respectivamente.

FID - Ligado

Temperatura do Injetor	250
Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	1
Pressão da coluna [kPa]	0
Vazão da coluna [mL/min]	0
Velocidade Linear [cm/s]	0
Vazão total [mL/min]	0
Razão de Split (1:X)	0
Tempo de Amostragem	0

TCD – Ligado

Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	0
Polaridade	+
Corrente	70

Programação do forno

	Taxa de aquecimento [°C / min]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
Inicial	-	50	0

Tempo Total: 0 minutos

Tempo para a próxima injeção: 5 minutos

1.2 – Método de Análise de Gás de Síntese (He e CO)

Detectores em série, TCD e FID respectivamente.

FID - Ligado

Temperatura do Injetor	250
Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	1
Pressão da coluna [kPa]	0
Vazão da coluna [mL/min]	0
Velocidade Linear [cm/s]	0
Vazão total [mL/min]	0
Razão de Split (1:X)	0
Tempo de Amostragem	0

TCD – Ligado

Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	0
Polaridade	+
Corrente	70

Programação do forno

	Taxa de aquecimento [°C / min]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
Inicial	-	50	0

Tempo Total: 0 minuto

Tempo para a próxima injeção: 5 minutos

1.3 – Método de Análise dos Produtos Leves

Detectores em série, TCD e FID respectivamente.

FID - Ligado

Temperatura do Injetor	250
Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	1
Pressão da coluna [kPa]	0
Vazão da coluna [mL/min]	0
Velocidade Linear [cm/s]	0
Vazão total [mL/min]	0
Razão de Split (1:X)	0
Tempo de Amostragem	0

TCD – Ligado

Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	0
Polaridade	+
Corrente	70

Programação do forno

	Taxa de aquecimento [°C / min]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
Inicial	-	50	12
1	10	220	21

Tempo Total: 50 minutos

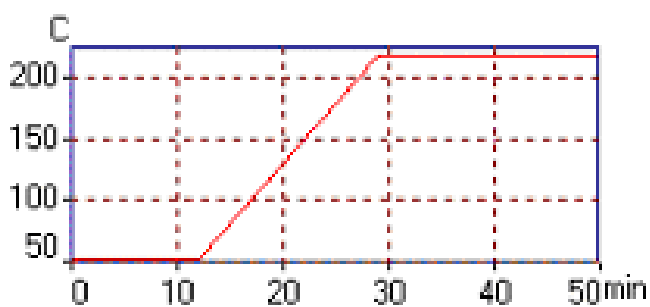


Figura 6.1 – Programação do Forno do Método de Análise dos Produtos Leves

Tempo para a próxima injeção: 60 minutos

1.4 – Método de Análise dos Produtos Pesados**FID - Ligado**

Temperatura do Injetor	275
Temperatura do Detector	340
Faixa (10 [^])	0
Pressão da coluna [kPa]	210
Vazão da coluna [mL/min]	2,00175
Velocidade Linear [cm/s]	31,1969
Vazão total [mL/min]	13
Razão de Split (1:X)	1

TCD – Desligado

Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	0
Polaridade	+
Corrente	0

Programação do forno

	Taxa de aquecimento [°C / min]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
Inicial	-	32	10
1	3	285	16,7

Tempo Total: 111,033 minutos

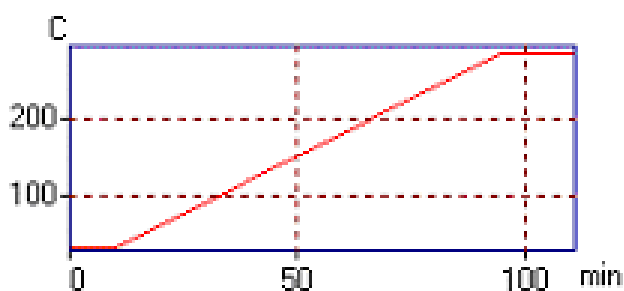


Figura 6.2 – Programação do Forno do Método de Análise dos Produtos Pesados

Tempo para a próxima injeção: 125 minutos

1.5 – Método de Análise de H₂**FID – Desligado**

Temperatura do Injetor	250
Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	1
Pressão da coluna [kPa]	0
Vazão da coluna [mL/min]	0
Velocidade Linear [cm/s]	0
Vazão total [mL/min]	0
Razão de Split (1:X)	0
Tempo de Amostragem	0

TCD – Ligado

Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	0
Polaridade	+
Corrente	70

Programação do forno

	Taxa de aquecimento [°C / min]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
Inicial	-	50	12
1	10	200	3

Tempo Total: 30 minutos

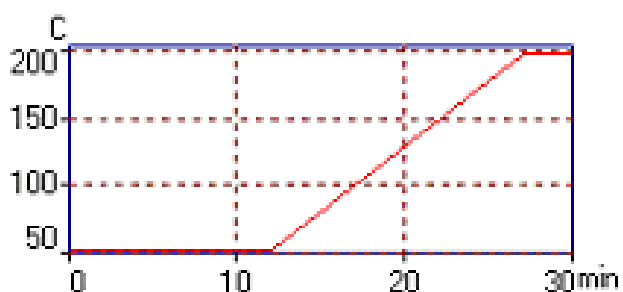


Figura 6.3 – Programação do Forno do Método de Análise de H₂

Tempo para a próxima injeção: 35 minutos

1.6 – Método de Auto-Injeção de Líquidos**FID - Ligado**

Temperatura do Injetor	275
Temperatura do Detector	340
Faixa (10 [^])	0
Pressão da coluna [kPa]	208
Vazão da coluna [mL/min]	1,97308
Velocidade Linear [cm/s]	30,917
Vazão total [mL/min]	12
Razão de Split (1:X)	1

TCD – Desligado

Temperatura do Detector	250
Faixa (10 [^])	0
Polaridade	+
Corrente	0

Programação do forno

	Taxa de aquecimento [°C / min]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
Inicial	-	32	10
1	3	285	125

Tempo Total: 219,33 minutos

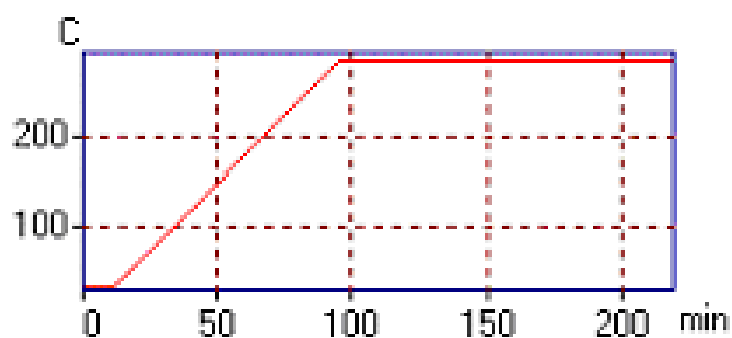


Figura 6.4 – Programação do Forno do Método de Auto-Injeção de Líquidos

Tempo para a próxima injeção: 240 minutos

2 – Anexo B – Cálculo do Fator Resposta

4.1 – TCD

Para o cálculo dos fatores resposta pelo TCD foram feitas medidas com:

- (a) Gás de síntese (32 % CO, 64 % H₂, 4 % He) e CO₂.
- (b) Gás de síntese (32 % CO, 64 % H₂, 4 % He) e uma Mistura de 2,08 % de He e 97,92 % de CH₄.

Variaram-se as vazões das correntes de entrada e obtiveram-se as áreas dos picos referentes a cada um dos compostos.

Para o cálculo da fração molar de cada componente utilizou-se a seguinte equação:

$$y_i = \frac{f_{i1} * V_1}{V} + \frac{f_{i2} * V_2}{V} \quad (I)$$

Na qual:

y_i = fração molar do componente i

f_{i1} = fração do componente i na corrente 1

f_{i2} = fração do componente i na corrente 2

V_1 = vazão da corrente 1

V_2 = vazão da corrente 2

V = vazão total da corrente

Utilizando a seguinte equação calculou-se o fator resposta.

$$y_i = \frac{A_i / f_i}{n_T} \quad (II)$$

Na qual:

y_i = fração molar do componente i

A_i = área do componente i obtido no cromatograma

f_i = fator resposta do componente i

n_T = número total de moles presentes na corrente total

Fazendo a relação entre os fatores de resposta utilizando o He como referência, obteve-se a tabela a seguir:

<i>Composto</i>	<i>Fator Resposta</i> <i>($f_{He}/f_{composto}$)</i>
He	1
CO	0,952
CH ₄	0,662
CO ₂	0,592

4.2 – FID

Para o cálculo dos fatores resposta pelo TCD foram feitas medidas com:

- (a) Gás de síntese (32 % CO, 64 % H₂, 4 % He) e uma mistura de gases fornecida pela *White Martins*
- (b) Gás de síntese (32 % CO, 64 % H₂, 4 % He) e uma mistura de gases fornecida pela *SUPELCO*.

A composição da mistura fornecida pela *White Martins* está apresentada na tabela a seguir:

<i>Compostos</i>	<i>%</i>
He	4,140
Ar	46,874
CO	14,800
propileno	4,045
CH ₄	4,091
H ₂	13,950
etano	4,021
acetileno	4,100
etileno	3,967

A composição da mistura fornecida pela *SUPELCO* está apresentada na tabela a seguir:

<i>Compostos</i>	<i>%</i>
CH ₄	88,633
etano	3,550
propano	1,000
isobutano	0,405
n-butano	0,405
neopentano	0,103
isopentano	0,151
n-pentano	0,152
n-hexano	0,051

n-heptano	0,020
CO ₂	3,000
N ₂	2,530

Como a porcentagem de metano, no Padrão SUPELCO, é muito alta, o detector do cromatógrafo não registra o pico referente a este. Devido a isso utilizou a seguinte equação para obter a relação entre o fator de resposta dos componentes e o fator de resposta do metano.

$$\frac{f_i}{f_{C1}} = \frac{f_i}{f_{C2}} \frac{f_{C2}}{f_{C1}} \quad (\text{III})$$

Na qual:

f_i = fator de resposta do componente i

f_{C1} = fator de resposta do metano

f_{C2} = fator de resposta do etano

Variaram-se as vazões das correntes de entrada e obtiveram-se as áreas dos picos referentes a cada um dos compostos.

Utilizando a Equação I e II, calculou-se o fator de resposta. E, fazendo a relação entre os fatores de resposta, utilizando o fator de resposta do metano como referência, obtiveram-se as tabelas a seguir.

a) Relação entre os fatores de resposta dos componentes do Padrão White Martins e metano.

$f_{\text{aceileno}}/f_{\text{CH}_4}$	$f_{\text{etileno}}/f_{\text{CH}_4}$	$f_{\text{etano}}/f_{\text{CH}_4}$	$f_{\text{propano}}/f_{\text{CH}_4}$
1,94	1,95	2,20	2,84

b) Relação entre os fatores de resposta dos componentes do Padrão SUPELCO e etano.

$f_{\text{prop}}/f_{\text{etano}}$	$f_{\text{isobut}}/f_{\text{etano}}$	$f_{\text{n-but}}/f_{\text{etano}}$	$f_{\text{neopent}}/f_{\text{etano}}$	$f_{\text{isopent}}/f_{\text{etano}}$	$f_{\text{n-pent}}/f_{\text{etano}}$	$f_{\text{n-hex}}/f_{\text{etano}}$	$f_{\text{n-hept}}/f_{\text{etano}}$
1,48	1,91	1,91	2,11	2,44	2,47	3,15	3,05

Utilizando a Equação III, calculou-se a relação entre os fatores de resposta do metano e dos compostos, obtendo a tabela a seguir.

<i>Composto</i>	<i>Fator Resposta ($f_{CH_4}/f_{composto}$)</i>
CH ₄	1,000
C ₂ H ₂	0,515
C ₂ H ₄	0,513
C ₂ H ₆	0,455
C ₃ H ₆	0,352
C ₃ H ₈	0,308
isobutano	0,239
n-butano	0,238
neo-pentano	0,216
isopentano	0,187
n-pentano	0,184
n-hexano	0,145
n-heptano	0,149

3 – Anexo C – Cálculo do GHSV

Vazão de entrada: 117 mL/min = 7,02 L/h

Densidade do catalisador: 1,28 g/cm³ = 1280 g/L

Massa de catalisador: 15 g

Portanto,

$$GHSV = \frac{vazão_{entra} * densidade_{cat}}{massa_{cat}} = \frac{7,02 L.h^{-1} * 1230 g.L^{-1}}{15 g} = 599,05 h^{-1}$$

4 – Anexo D – EAA – Curva de Calibração para Cobalto

A Figura 6.5 representa a curva de calibração traçada pelo espectrômetro de absorção atômica a partir dos padrões de cobalto.

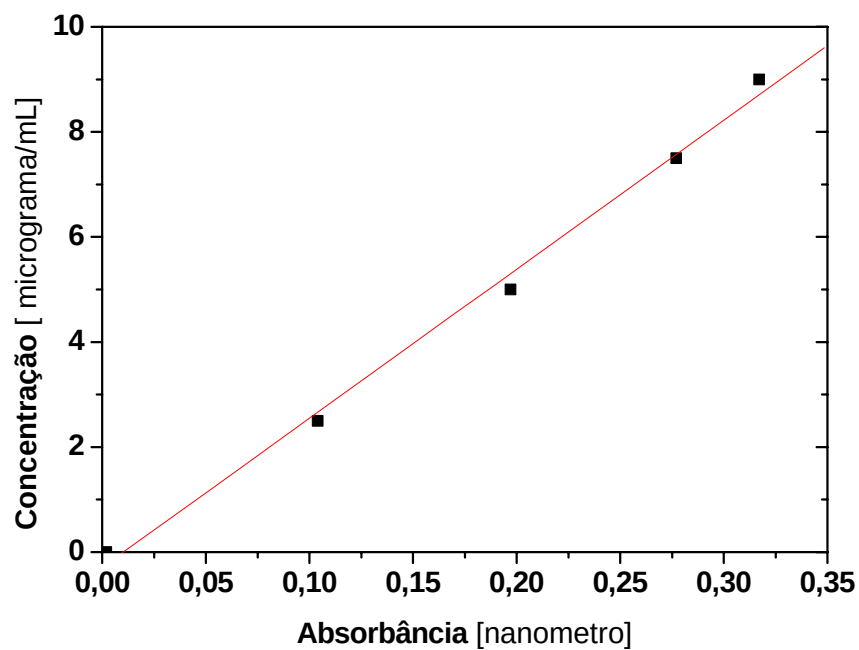


Figura 6.5 - Curva de calibração para cobalto do Espectrômetro de Absorção Atômica

A equação da reta da curva de calibração é mostrada a seguir:

$$Y = 28,36396 * X - 0,2885$$

$$R = 0,99754$$

Na qual Y é a concentração de cobalto na mistura em µg/mL e X a absorbância em nm.

5 – Anexo E – Análise Granulométrica

5.1 – Ácido nióbico calcinado a 500 °C por 5 horas

ID: Niobio	Run No: 1	Measured: 6/10/05 10:48
File: 01B1	Rec. No: 164	Analysed: 6/10/05 10:48
Path: D:\USU\RICARDO\		Source: Analysed

Sampler: None	Measured Beam Obscuration: 33.3 %
Presentation: 5\$\$D	Analysis: Monomodal
Modifications: None	Residual: 8.414 %

Conc. = 0.0984 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 0.3431 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 25.20 μ m	D[3, 2] = 17.49 μ m
D(v, 0.1) = 9.10 μ m	D(v, 0.5) = 21.05 μ m	D(v, 0.9) = 46.33 μ m
Span = 1.768E+00	Uniformity = 5.684E-01	

Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%
0.05	0.00	0.58	0.00	6.63	0.00	76.32	98.19
0.06	0.00	0.67	0.00	7.72	4.44	88.91	99.31
0.07	0.00	0.78	0.00	9.00	9.57	103.58	99.87
0.08	0.00	0.91	0.00	10.48	15.84	120.67	100.00
0.09	0.00	1.06	0.00	12.21	22.74	140.58	100.00
0.11	0.00	1.24	0.00	14.22	29.85	163.77	100.00
0.13	0.00	1.44	0.00	16.57	37.29	190.80	100.00
0.15	0.00	1.68	0.00	19.31	45.22	222.28	100.00
0.17	0.00	1.95	0.00	22.49	53.78	258.95	100.00
0.20	0.00	2.28	0.00	26.20	62.73	301.68	100.00
0.23	0.00	2.65	0.00	30.53	71.39	351.46	100.00
0.27	0.00	3.09	0.00	35.56	79.15	409.45	100.00
0.31	0.00	3.60	0.00	41.43	85.85	477.01	100.00
0.36	0.00	4.19	0.00	48.27	91.32	555.71	100.00
0.42	0.00	4.88	0.00	56.23	94.97		
0.49	0.00	5.69	0.00	65.51	96.88		

Figura 6.6 – Distribuição granulométrica do ácido nióbico não peneirado.

5.2 – Catalisador de 25 % Cobalto suportado em nióbia

ID: 25abba	Run No: 2	Measured: 6/10/05 10:58
File: 01B1	Rec. No: 165	Analysed: 6/10/05 10:58
Path: D:\USU\RICARDO\		Source: Analysed

Sampler: None	Measured Beam Obscuration: 24.9 %
Presentation: 5\$\$D	Analysis: Monomodal
Modifications: None	Residual: 1.749 %

Conc. = 0.0043 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 5.6048 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 3.92 μ m	D[3, 2] = 1.07 μ m
D(v, 0.1) = 0.41 μ m	D(v, 0.5) = 1.77 μ m	D(v, 0.9) = 11.16 μ m
Span = 6.062E+00	Uniformity = 1.742E+00	

Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%
0.05	0.00	0.58	19.10	6.63	79.25	76.32	100.00
0.06	0.00	0.67	23.27	7.72	82.26	88.91	100.00
0.07	0.00	0.78	27.19	9.00	85.27	103.58	100.00
0.08	0.00	0.91	30.88	10.48	88.61	120.67	100.00
0.09	0.00	1.06	34.55	12.21	92.03	140.58	100.00
0.11	0.00	1.24	38.53	14.22	95.36	163.77	100.00
0.13	0.00	1.44	43.08	16.57	97.82	190.80	100.00
0.15	0.00	1.68	48.14	19.31	99.21	222.28	100.00
0.17	0.00	1.95	53.13	22.49	100.00	258.95	100.00
0.20	0.00	2.28	57.25	26.20	100.00	301.68	100.00
0.23	0.56	2.65	60.08	30.53	100.00	351.46	100.00
0.27	1.94	3.09	62.07	35.56	100.00	409.45	100.00
0.31	4.15	3.60	64.14	41.43	100.00	477.01	100.00
0.36	7.14	4.19	67.14	48.27	100.00	555.71	100.00
0.42	10.78	4.88	71.24	56.23	100.00		
0.49	14.85	5.69	75.55	65.51	100.00		

Figura 6.7 – Distribuição granulométrica do catalisador 25 % Co/Nb₂O₅.

6 – Anexo F – Cromatogramas

6.1 – Cromatograma da lama - analisado pelo FID

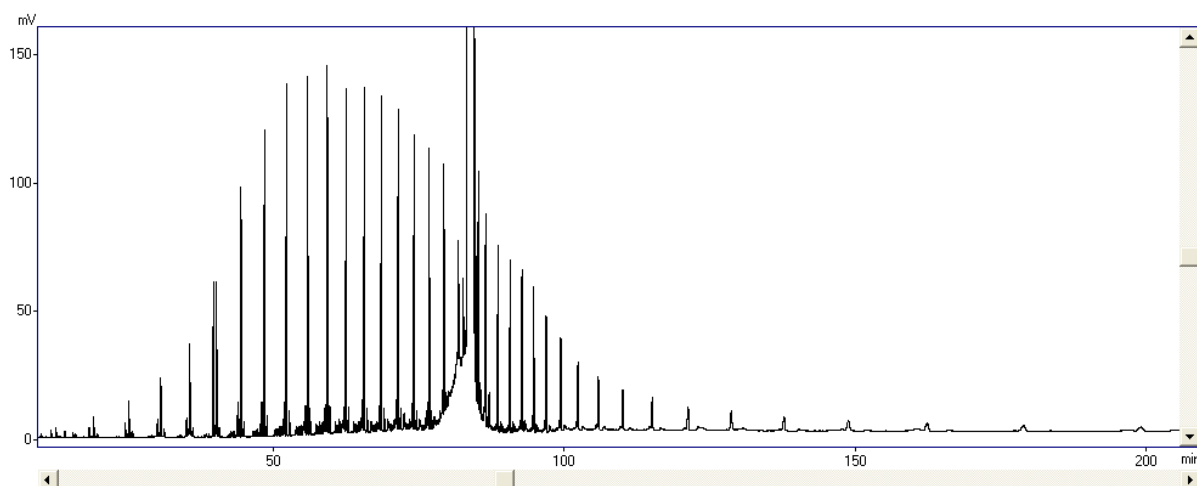


Figura 6.8 – Cromatograma de uma lama com os hidrocarbonetos líquidos formados pela reação de SFT.

6.2 – Cromatograma dos produtos gasosos - analisado pelo FID

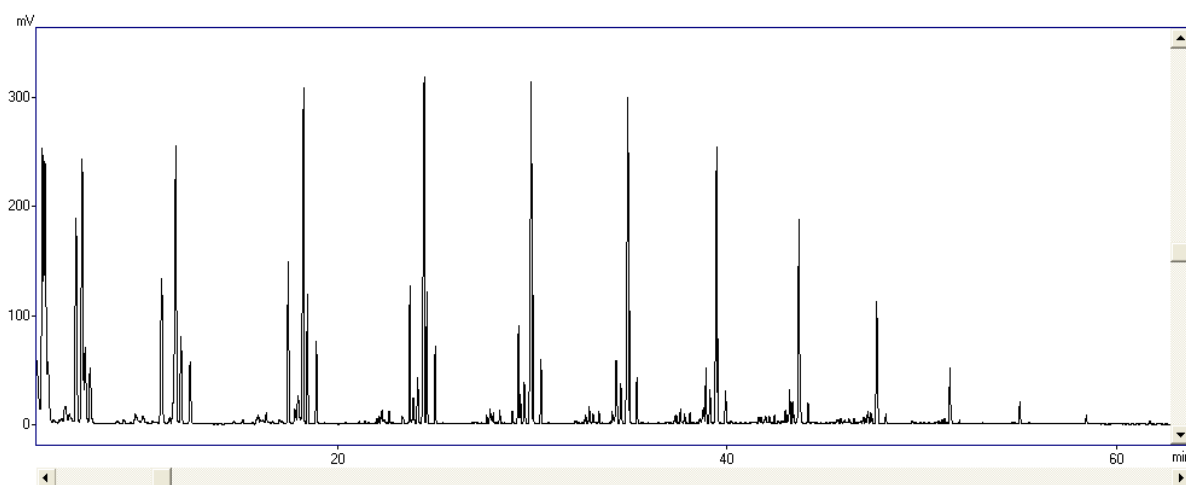


Figura 6.9 – Cromatograma dos hidrocarbonetos gasosos formados pela reação de SFT.

Referências Bibliográficas

- ANDERSON, R. B., Catalysis for the Fischer – Tropsch Synthesis, vol. IV, p. 257, New York, Reinhold, 1956.
- BARTHOLOMEW, C. H. Recent technological developments in Fischer-Tropsch catalysis. Catalysis Letters, 7, 303, 1990.
- BIARDI, G.; BOLDI, G. Three-phase catalytic reactors. Catalysis Today, 52, 223-234, 1999.
- BRADY, R. C.; PETTIT, R. Reactions of diazomethane on transition-metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. Journal of American Chemical Society, 102, 6181, 1980.
- BREMAN, B. B.; BEEMACCLERS. A. A. C. M.; RIETJENS, E. W. J.; STEGE, R. J. H. Gas-Liquid Solubilities of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Hydrogen, Water, 1-Alcohols ($1 \leq n \leq 6$), and n-Paraffins ($2 \leq n \leq 6$) in Hexadecane, Octacosane, Hexadecanol, Phenanthrene, and Tetraethylene Glycol at Pressures up to 5.5 MPa and Temperatures from 293 to 553 K. Journal of Chemical and Engineering, 39, 647-666, 1994.
- BUESSEMEIER, B.; FROHNING, C. D.; CORNILS, B. Lower olefins via Fischer-Tropsch. Hydrocarbon Processing, 55 (11), 105, 1976.
- CASTRO, G. P. Avaliação do catalisador 10 % Co/ Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch em Reator de Leito de Lama Agitado, Dissertação de Mestrado, FEQ/UFU, Uberlândia, MG, Brasil, 2004.
- CIÊNCIA HOJE, Uma fonte preciosa, 190, 2003, v.32.

- CLAEYS, M.; VAN STEEN, E. On the effect of water during Fischer–Tropsch synthesis with a ruthenium catalyst. Catalysis Today, 71, 419-427, 2002.
- DRY, M. E. Catalytic aspects of industrial Fischer-Tropsch synthesis. Journal Mol. Catalysis, 17, 133, 1982.
- DRY, M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. Catalysis Today, 71, 227-247, 2002.
- EVERSON, R.C.; MULDER, H. Fischer-Tropsch reaction studies with supported ruthenium catalysts. Journal of Catalysis, 143, 166-174, 1993.
- FINK, U.; HAJDUK, F.; YONEYAMA, M. Catalysts. SRI Consulting – Specialty Chemicals, Stanford University, 2004.
- HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A.P.C.; UIL, H.; BOERRIGTER, H. Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimization, and development potential. Energy, 29, 1743-1771, 2004.
- HOSSEINI, S. A.; TAEB, A.; FEYZI, F.; YARIPOUR, F. Fischer–Tropsch synthesis over Ru promoted Co/c-Al₂O₃ catalysts in a CSTR. Catalysis Communications, 5, 137-143, 2004.
- HOSSEINI, S. A.; TAEB, A.; FEYZI, F. Evaluation of Ru-promoted Co/c-Al₂O₃ catalysts in Fischer–Tropsch synthesis in a CSTR. Catalysis Communications, 6, 233-240, 2005.
- IGLESIA, E., Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. Applied Catalysis A, 161, 59-78, 1997.
- JOHNSON, B. G.; BARTHOLOMEW, C. H.; GOODMAN, D. W. The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt. Journal of Catalysis, 118, 231, 1991.

- JUN, K. W.; ROH, H. S.; KIM, K. S.; RYU, J. S.; LEE, K. W. Catalytic investigation for Fischer–Tropsch synthesis from bio-mass derived syngas. Applied Catalysis A: General, 259, 221–226, 2004.
- KUIPERS, E. W.; SCHEPER, C.; WILSON, J. H.; VINKENBURG, I. H.; OOSTERBEEK, H. Non-ASF Product Distributions Due to Secondary Reactions during Fischer–Tropsch Synthesis. Journal of Catalysis, 158, 288–300, 1996.
- LOWELL, S. – Introduction to Powder Surface Area and Porosity – 2^a ed., Champion and Hall, London, 1982.
- MA, W. P.; DING, Y. J.; LIN, L. W. Fischer-Tropsch Synthesis over Activated-Carbon-Supported Cobalt Catalysts: Effect of Co Loading and Promoters on Catalyst Performance. Ind. Eng. Chem. Res., 43, 2391–2398, 2004.
- MACEDO, J. C. D., Estudo seletivo de catalisadores suportados aplicados na síntese de Fischer-Tropsch, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1984.
- MENDES, F. M. T., Hidrogenação de CO em catalisadores cobalto/nióbia/alumina, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- MESHCHERYAKOV, V. D.; KIRILLOV, V. A. Analyzing Biomass Conversion into Liquid Hydrocarbons. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 36, 5, 466–471, 2002.
- NAKAMURA, J.; TANAKA, K.; TOYOSHIMA, I. Reactivity of deposited carbon on Co/Al₂O₃ catalyst. Journal of Catalysis, 108, 55, 1987.

- O'SHEA, V. A. P.; GALVAN, M. C. A.; MARTIN, J. M. C.; FIERRO, J. L. G. Strong dependence on pressure of the performance of a Co/SiO₂ catalyst in Fischer–Tropsch slurry reactor synthesis. Catalysis Letters, 100, 105-110, 2005.
- PATZLAFF, J., LIU, Y. e GAUBE, G. F., Interpretation and kinetic modeling of product distributions of cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis. Catalysis Today, 71, 381-394, 2002.
- PELUSO, E.; GALARRAGA, C.; LASA, H. Eggshell catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. Intrinsic reaction kinetics. Chemical Engineering Science, 56, 1239-1245, 2001.
- PINHEIRO, B. B., Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural: evolução e perspectivas, Monografia de Bacharelado, Instituto de Economia/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- PONEC, V.; VAN BARNEVELD, W. A. The role of chemisorption in Fischer-Tropsch synthesis. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 18, 268-271, 1979.
- PUSKAS, I.; HURLBUT, R. S. Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products. Catalysis Today, 84, 99, 2003.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B.E. The properties of gases and liquids, 4^a edição, McGraw-Hill Book Company, Nova Iorque, 1987.
- REUEL, R. C.; BARTHOLOMEW, C. H. The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation. Journal of Catalysis, 85, 63-77, 1984.
- RODELLA, C. B., Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ suportado por TiO₂, Ciência e Engenharia de Matérias – USP, São Carlos, SP, Brasil, 2001.

- SACHTLER, W. M. H., Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes, R Prins and G. C. A. Schuit, Eds., p.583, 1980.
- SAPAG, K.; ROJAS, S.; GRANADOS, M. L.; FIERRO, J. L. G.; MENDIOROZ, S. CO hydrogenation with Co catalyst supported on porous media. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 167, 81–89, 2001.
- SARUP, B.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Studies of the Fischer-Tropsch Synthesis on a cobalt catalyst. I. Evaluation of product distribution parameters from experimental data. Canadian Journal of Chemical Engineering, 66, 831, 1988.
- SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Reactions of α -olefins of different chain length added during Fischer–Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor. Applied Catalysis A, 71-90, 186, 1999.
- SCHULZ, H.; BECK, K.; ERICH, E. Mechanism of the Fischer Tropsch process. Studies in Surface Science and Catalysis, 36, 457-471, 1988.
- SCHULZ, H.; NIE, Z.; OUSMANOV, F. Construction of the Fischer–Tropsch regime with cobalt catalysts. Catalysis Today, 71, 351–360, 2002.
- SILVA, R. R. C. M., Estudo do efeito SMSI em $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ na Síntese de Fischer-Tropsch, Tese de doutorado – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1992.
- SMITH, J. M. Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill, 3^a ed., 1981.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da Engenharia Química, 5^a Edição, Editora CTL, 2000
- SOARES, R. R., Estudo das fases óxidas de cobalto em catalisadores $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, Dissertação de Mestrado – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.

- SOARES, R. R., Estudo do efeito promotor do óxido de nióbio ao catalisador Pt/Al₂O₃ em reações com hidrocarbonetos, Tese de doutorado – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.
- SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. *Angewandte Chemie, International Edition*, 45, 3982 – 3985, 2006.
- THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996.
- VAN DER LAAN, G. P.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review. Catalysis Review – Science Engineering, 41, 255, 1999.
- VANNICE, M. A.; GARTEN, R. L. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals. Journal of Catalysis, 56, 236, 1979.
- VOSLOO A. C., Fischer–Tropsch: a futuristic view Fuel. Processing Technology, 71, 149- 155, 2001.
- WILHELM, D. J.; SIMBECK, D. R.; KARP, A. D.; DICKENSON, R. L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. Fuel Processing Technology, 71, 139- 148, 2001.
- WOJCIECHOWSKI, B. W. The kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis. Catalysis Review – Science Engineering, 30, 629-702, 1988.
- ZWART, R. W. R. e BOERRIGTER, H., High Efficiency Co-production of Synthetic Natural Gas (SNG) and Fischer-Tropsch (FT) Transportation Fuels from Biomass. Energy & Fuels, 19, 591-597, 2005.