



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ NA SÍNTESE DE
FISCHER-TROPSCH EM REATOR DE LEITO DE LAMA AGITADO**

Uberlândia

2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Avaliação de catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ na Síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado

Demian Patrick Fabiano

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

F118a Fabiano, Demian Patrick, 1980-
Avaliação de catalisadores de Co/Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado / Demian Patrick Fabiano. - 2006.
131f. : il.
Orientador: Ricardo Reis Soares.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Catálise heterogênea - Teses. 2. Catalisadores de metal - Teses. I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 544.47:544.344

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 09/08/2006.

APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
(PPG-EQ/Unicamp)

Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori
(PPG-EQ /UFU)

Aos meus pais Neiva e Inácio Fabiano, a minha tia Nilma Mendes e a minha amiga Ballu (Sandra Rocha) por todo o carinho, apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir a conclusão deste trabalho e pela força nos momentos difíceis.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, pela oportunidade de aprendizado e pelo incentivo no meu aprimoramento técnico-científico.

Ao amigo Marcos Nogueira Napolitano, por sua valiosa ajuda na conclusão deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Lucas Meza, Fabrício Callegari e Antônio Spigão, pela ajuda nos procedimentos experimentais.

Aos professores Moilton Ribeiro Franco Júnior e Carla Eponina Hori, pelas correções e as preciosas sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Catálise: Miriam Tokumoto, Andréia Furtado, Fabiano Almeida, Sandra Dantas, Janaína Escritori, Vanessa Mortola, José Sérgio, Ricardo Malagoni, Renata, Fábio e Alaine Cardoso.

Aos companheiros e amigos da turma mestrado: Ballu, Lucas Meili, Vanessa Mortola, Reimar Lourenço, Aderjane Lacerda, Danylo Oliveira e Poliana Brandão.

Aos amigos que muito me ajudaram direta ou indiretamente durante este período: Matthieu, Reginaldo, Janaína, Bernadete, Kátia, Emerson, João Bruno, Paulo, Hélio, Valquíria, Fabiana e Wélita. Em especial às amigas Cínthia Felício e Suzane Diniz.

Ao Jones, à família Paladino e aos amigos de Rio Preto.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

À CBMM, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, pelo financiamento deste projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	IX
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XII
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 – HISTÓRICO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	5
2.2 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS	11
2.3 – A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....	13
2.3.1 – <i>Mecanismos</i>	13
2.3.1.1 – Mecanismo de Carbeno	14
2.3.1.2 – Mecanismo de Hidroxicarbeno.....	16
2.3.1.3 – Mecanismo de Inserção de CO	16
2.3.1.4 – Mecanismo para a SFT em Catalisadores de Cobalto	18
2.3.2 – <i>Distribuição ASF</i>	20
2.3.2.1 – <i>Desvios da distribuição ASF</i>	21
2.3.3 – <i>Catalisadores</i>	25
2.3.4 – <i>Catalisadores de Cobalto – Estudo das Condições de Operação da SFT</i>	26
MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 - MATÉRIA-PRIMA E EQUIPAMENTOS	39
3.1.1 - <i>Reagentes para Preparação dos Catalisadores:</i>	39
3.1.2 – <i>Gases utilizados:</i>	39
3.1.3 - <i>Equipamentos:</i>	40
3.2 - PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	40
3.2.1 – <i>Preparação do suporte</i>	40
3.2.2 - <i>Método de precipitação</i>	41

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	42
3.3.1 - Absorção atômica.....	42
3.3.1.1 - Solubilização dos catalisadores.....	42
3.3.1.2 - Diluição	42
3.3.1.3 - Análise.....	43
3.3.2 – Medida de Área Superficial – Método de BET.....	43
3.3.3 – Análise Granulométrica	45
3.3.4 – Dessorção de monóxido de carbono à temperatura programada (DTP-CO)	45
3.4 - TESTES CATALÍTICOS – A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....	46
3.4.1 - Descrição do sistema utilizado para a SFT.....	46
3.4.2 - Procedimentos Experimentais dos Testes Catalíticos.....	50
3.4.2.1 – Ativação do catalisador – Redução	50
3.4.2.2 – Preparação do reator de leito de lama.....	51
3.4.2.3 – Remoção do oxigênio do sistema	51
3.4.2.4 – Transferência do catalisador	51
3.4.2.5 – Pressurização do Sistema	51
3.4.2.6 – Análise do Gás de Síntese	52
3.4.2.7 – Início da reação – Análise dos Hidrocarbonetos Leves.....	52
3.4.2.8 – Análise dos Hidrocarbonetos Pesados.....	53
3.4.2.9 – Análise de Hidrogênio	53
3.4.2.10 – Final da Reação	54
3.4.2.11 – Análise da lama	54
3.4.3 – Metodologia de Cálculo	54
3.4.3.1 – Cálculo das vazões molares.....	54
3.4.3.2 – Cálculo da conversão de monóxido de carbono	55
3.4.3.3 – Cálculo da seletividade para CH ₄ e CO ₂ pelo TCD.....	56
3.4.3.4 – Cálculo das seletividades para C ₂ , C ₃ , C ₄ e C ₅ + pelo FID.....	57
3.4.3.5 – Cálculo do α – Modelo de Distribuição ASF	58
3.4.3.6 – Cálculo do ΔG das reações envolvidas na SFT	58
3.4.4 – Testes Catalíticos – Catalisadores e Condições de Reação.....	58
3.4.4.1 – Efeito do teor de cobalto no catalisador	59
3.4.4.2 – Efeito da temperatura	59
3.4.4.3 – Efeito da pressão.....	59
3.4.4.4 – Efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese	59

3.4.4.5 – Teste em Branco	60
RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	61
4.1.1 - Absorção atômica.....	61
4.1.2 – Medida de Área Superficial – Método de BET.....	61
4.1.3 – Análise granulométrica	62
4.1.4 - Dessorção de monóxido de carbono à temperatura programada (DTP-CO)	64
4.2 – TESTES CATALÍTICOS	69
4.2.1 – Teste em branco.....	69
4.2.2 – Efeito do teor de cobalto	69
4.2.3 – Efeito da temperatura.....	76
4.2.4 – Efeito da pressão	84
4.2.5 – Efeito da razão H_2/CO do gás de síntese	88
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	93
5.1 - CONCLUSÕES.....	93
5.2 – SUGESTÕES.....	94
ANEXOS	95
1 – ANEXO A – MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	95
1.1 – Método de Análise de Oxigênio.....	95
Programação do forno	95
1.2 – Método de Análise de Gás de Síntese (He e CO)	95
Programação do forno	96
1.3 – Método de Análise dos Produtos Leves.....	96
Programação do forno	97
1.4 – Método de Análise dos Produtos Pesados.....	97
Programação do forno	98
1.5 – Método de Análise de H_2	98
Programação do forno	99
1.6 – Método de Auto-Injeção de Líquidos	99
Programação do forno	100
2 – ANEXO B – CÁLCULO DO FATOR RESPOSTA	101
4.1 – TCD	101

4.2 – FID	102
3 – ANEXO C – CÁLCULO DO GHSV	104
4 – ANEXO D – EAA – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA COBALTO.....	105
5 – ANEXO E – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	106
5.1 – Ácido nióbico calcinado a 500 °C por 5 horas	106
5.2 – Catalisador de 25 % Cobalto suportado em nióbia.....	107
6 – ANEXO F – CROMATOGRAMAS.....	108
6.1 – CROMATOGRAMA DA LAMA - ANALISADO PELO FID	108
6.2 – CROMATOGRAMA DOS PRODUTOS GASOSOS - ANALISADO PELO FID.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema da transformação de biomassa em gás de síntese (MESHCHERYAKOV e KIRILLOV, 2002).....	12
Figura 2.2 - Mecanismo de Carbeno para a SFT.....	15
Figura 2.3 - Mecanismo de Hidroxicarbeno para a SFT.	17
Figura 2.4 - Mecanismo de Inserção de CO para a SFT.	18
Figura 2.5 - Esquema das espécies superficiais na segregação da superfície do cobalto e as principais reações da SFT (SCHULZ, 2002).	19
Figura 2.6 - Seletividade para hidrocarbonetos como função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α ANDERSON (1956).	21
Figura 2.7 – Parâmetro α , de em função do tamanho da cadeia carbônica, n, para diferentes catalisadores (WOJCIECHOWSKI, 1988; SARUP e WOJCIECHOWSKI, 1988).	23
Figura 2.8 - Distribuição dos produtos da SFT para catalisador Co-ZrO ₂ -SiO ₂ em função da pressão parcial de hidrogênio (PATZLAFF et al., 2002).....	24
Figura 2.9 - Distribuição dos produtos da SFT para catalisador Co-ZrO ₂ -SiO ₂ em função da pressão parcial de CO (PATZLAFF et al, 2002).....	24
Figura 2.10 - Influência de elevação dos valores de parâmetros de reação sobre a seletividade (MACEDO, 1984).	26
Figura 2.11 - Conversão de CO a diferentes temperaturas com catalisadores “eggshell” de cobalto. P = 1,52 MPa, GHSV = 348 /h (PELUSO et al., 2001).....	27
Figura 2.12 - Distribuição ASF, para catalisadores “eggshell” de cobalto em diferentes temperaturas. P = 1,52 MPa, GHSV = 348 /h, H ₂ /CO = 2 (PELUSO et al., 2001).	28
Figura 2.13 - Distribuição ASF, para catalisadores “eggshell” de cobalto em diferentes pressões totais T = 221 °C, GHSV = 348 /h e H ₂ /CO = 2 (PELUSO et al., 2001).....	28
Figura 2.14 - Efeito da razão H ₂ /CO na distribuição dos produtos T = 230 °C, GHSV =3 48/h e P = 1,52 MPa (PELUSO et al., 2001).....	29
Figura 2.15 - Efeito da temperatura - WHSV = 0,22/h; P = 2070 kPa; % de CO = 34,9; comprimento do leito = 0,56 m (EVERSON e MOULDER, 1993).....	30
Figura 2.16 - Efeito da temperatura - WHSV = 0,14/h; P = 2070 kPa; % de CO = 35,4; comprimento do leito = 0,95 m (EVERSON E MOULDER, 1993).	30
Figura 2.17 – Distribuição ASF para catalisador de Co/ γ -Al ₂ O ₃ (HOSSEINI et al., 2004)....	31

Figura 2.18 – Distribuição dos produtos em catalisadores 20 % Co/ γ -Al ₂ O ₃ (HOSSEINI et al., 2004).	31
Figura 2.19 – Conversão de CO a diferentes pressões com catalisador de cobalto (O'SHEA, 2005).	32
Figura 2.20 – Contribuição das variáveis de processo na SFT (HOSSEINI et al., 2005).	34
Figura 2.21 – Conversão de CO para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).	36
Figura 2.22 – Seletividade para CH ₄ para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).	37
Figura 2.23 – Seletividade para CO ₂ para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).	37
Figura 3.1 – Esquema do procedimento para DTP-CO.	46
Figura 3.2 – Reator leito de lama com a camisa de aquecimento e torre de controle.	47
Figura 3.3 – Esquema da Unidade de Síntese de Fischer-Tropsch.	49
Figura 3.4 – Esquema dos equipamentos utilizados para redução e transferência do catalisador do reator leito fixo para o reator leito de lama.	50
Figura 3.5 – Esquema simplificado dos equipamentos utilizados no início da reação e quantificação dos hidrocarbonetos leves produzidos.	52
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica para o Nb ₂ O ₅ não-peneirado.	63
Figura 4.2 – Distribuição granulométrica para o Catalisador com 25% Co/Nb ₂ O ₅	63
Figura 4.3 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 5 % Co/Nb ₂ O ₅	64
Figura 4.4 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 10 % Co/Nb ₂ O ₅	65
Figura 4.5 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 15 % Co/Nb ₂ O ₅	65
Figura 4.6 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 25 % Co/Nb ₂ O ₅	66
Figura 4.7 – DTP-CO – Perfil da massa 28, CO, dos catalisadores x % Co/Nb ₂ O ₅	67
Figura 4.8 – DTP-CO – Perfil da massa 44, CO ₂ , dos catalisadores x %Co/Nb ₂ O ₅	67
Figura 4.9 – Teste em branco em diferentes temperaturas. Condições: 20 bar e H ₂ /CO = 2.	69
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.	70
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 H ₂ /CO = 2.	71
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 H ₂ /CO = 2.	71

Figura 4.13 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador. Condições da reação: 220 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	72
Figura 4.14 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 5 % Co/Nb ₂ O ₅ , a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.	74
Figura 4.15 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.	74
Figura 4.16 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 15 % Co/Nb ₂ O ₅ , a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.	75
Figura 4.17 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 25 % Co/Nb ₂ O ₅ , a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.	75
Figura 4.18 – Conversão de CO na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.	77
Figura 4.19 – Seletividade para CH ₄ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.	77
Figura 4.20 – Seletividade para CO ₂ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.	78
Figura 4.21 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.	78
Figura 4.22 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 200 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	80
Figura 4.23 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 220 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	80
Figura 4.24 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 250 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	81
Figura 4.25 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 275 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	81
Figura 4.26 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 300 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	82
Figura 4.27 – Energia Gibbs para as reações de SFT	83
Figura 4.28 – Conversão de CO na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e $H_2/CO = 2$.	84
Figura 4.29 – Seletividade para CH ₄ na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e $H_2/CO = 2$.	85

Figura 4.30 – Seletividade para CO ₂ na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e H ₂ /CO = 2.....	85
Figura 4.31 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e H ₂ /CO = 2.....	86
Figura 4.32 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , 275 °C, 10 bar e H ₂ /CO = 2.	87
Figura 4.33 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , 275 °C, 20 bar e H ₂ /CO = 2.	87
Figura 4.34 – Conversão de CO na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	89
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/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	89
Figura 4.36 – Seletividade para CO ₂ na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	90
Figura 4.37 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	90
Figura 4.38 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , 250 °C, 20 bar e H ₂ /CO=0,5	91
Figura 4.39 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , 250 °C, 20 bar e H ₂ /CO=2	92

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Influência da pressão na atividade e seletividade no catalisador de cobalto (O'SHEA, 2005).....	33
Tabela 2.2 - Condições de reação com base no método de planejamento experimental HOSSEINI et al. (2005).	34
Tabela 2.3 - Desempenho da reação com catalisador de Co-Ru/ γ -Al ₂ O ₃ em reator leito de lama (HOSSEINI et al., 2005).....	35
Tabela 2.4 – Composição dos hidrocarbonatos líquidos formados com catalisadores com diferentes concentrações de cobalto (MA et al., 2004).	38
Tabela 3.1 - Concentrações das soluções aquosas de nitrato de cobalto e de bicarbonato de amônio utilizadas para a preparação dos catalisadores com diferentes concentrações de cobalto	41
Tabela 3.2 - Condições de análise para espectrômetro de absorção atômica	43
Tabela 4.1 - Concentrações nominais, teóricas e reais de cobalto nos catalisadores de Co/Nb ₂ O ₅ [%].....	61
Os resultados da área superficial, em m ² /g, do suporte e dos catalisadores Co/Nb ₂ O ₅ , são mostrados na Tabela 4.2.	61
Tabela 4.2 - Área Superficial do suporte Nb ₂ O ₅ e dos catalisadores de Co/Nb ₂ O ₅	62
Tabela 4.3 – Análise granulométrica do suporte, Nb ₂ O ₅ , não peneirado e do catalisador 25 % Co/Nb ₂ O ₅	64
Tabela 4.4 – DTP-CO – Quantidade molar de CO desorvido e de CO ₂ formado.	68
Tabela 4.5 – Conversão de CO (X _{CO}), seletividade para metano (S _{CH₄}), seletividade para CO ₂ (S _{CO₂}) 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 ₂ O ₅ . Condições da reação: 220 °C, 20 bar e H ₂ /CO = 2.	72
Tabela 4.6 – Probabilidades de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador.	76
Tabela 4.7 – Conversão de CO (X _{CO}), seletividade para metano (S _{CH₄}), seletividade para CO ₂ (S _{CO₂}) 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/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e H ₂ /CO = 2.	79
Tabela 4.8 - Probabilidade de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da temperatura.	82

Tabela 4.9 – 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 ($S_{C_{5+}}$) dos testes catalíticos para avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e H ₂ /CO = 2.	86
Tabela 4.10 – Probabilidades de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da pressão.	88
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 ($S_{C_{5+}}$) dos testes catalíticos para avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	91
Tabela 4.12 - Probabilidade de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese.	92

Resumo

Motivado pela busca de fontes alternativas de produção de combustíveis, a presente dissertação teve o objetivo de estudar a atividade e a seletividade de catalisadores de cobalto suportados em nióbia ($\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$) na reação de síntese de Fischer-Tropsch em reator leito de lama agitado. Foram avaliados o efeito do teor de cobalto no catalisador, o efeito da temperatura de reação, o efeito da pressão de operação e o efeito da carga de H_2 e CO do gás de síntese. Os catalisadores foram preparados pelo método de precipitação e caracterizados por espectroscopia de absorção atômica, medida de área superficial pelo método de BET, análise granulométrica e dessorção de CO a temperatura programada (DTP-CO). Os catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ apresentaram-se muito promissores na produção de combustíveis líquidos. O aumento da temperatura favoreceu o aumento da atividade dos catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$. O catalisador com 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, à temperatura de 250°C e pressão de 20 bar, obteve um máximo de produção de hidrocarbonetos pesados (73%) aliada a uma alta atividade ($X_{\text{CO}}=65\%$). A redução da pressão de operação de 20 para 10 bar provocou uma redução na atividade do catalisador, mas não influenciou na distribuição de produtos. A composição do gás de síntese influenciou na atividade e na seletividade, sendo que baixas razões H_2/CO resultam em uma alta seletividade a hidrocarbonetos pesados.

Palavras-chaves: Síntese de Fischer-Tropsch, reator leito de lama agitado, catalisador $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

Abstract

Motivated by the search of alternative sources of production of fuels, this dissertation had the objective of studying the activity and the selectivity of cobalt supported on niobium oxide ($\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$) for the synthesis reaction of Fischer-Tropsch in slurry reactor. The following variables were evaluated: cobalt loading, reaction temperature, reaction pressure and H_2/CO ratio of the syngas. The catalysts were prepared by the precipitation method and characterized by atomic absorption spectroscopy, BET surface area, particle size analysis and temperature programmed CO desorption (TPD-CO). The increase of temperature favored the increase of the activity of the catalyst. The catalyst $10\%\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, at 250°C and 20 bar, obtained a maximum of production of heavy hydrocarbons (73%) allied with a high activity ($X_{\text{CO}}=65\%$). The reduction of the pressure from 20 to 10 bar caused a reduction in the activity of the catalyst, but did not influenced the distribution of products. The composition of the syngas had great influence in the activity, selectivity, and lower H_2/CO ratio resulted on a high selectivity to heavy hydrocarbons.

Key words: Fischer-Tropsch Synthesis, slurry reactor, catalyst $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

CAPÍTULO 1

Introdução

Atualmente, há um aumento de interesse pela busca de fontes de alternativas de produção de combustíveis, estimulado, principalmente, pela elevação do preço do barril de petróleo e pela conscientização mundial dos efeitos poluidores dos combustíveis derivados de petróleo.

No Brasil, onde sistema de transporte é baseado em rodovias, existe em um grande consumo de óleo diesel. No entanto, o diesel produzido no país, além de insuficiente contém muito enxofre, cuja a queima é extremamente prejudicial ao meio ambiente. Há uma proposta mundial de redução dos teores de enxofre dos combustíveis para 5 ppm até 2007, mas o Brasil ainda está longe de atingir essa marca, pois o nível desse elemento no diesel brasileiro chega a 2000 ppm (CIÊNCIA HOJE, 2003).

O gás natural tem se mostrado como uma alternativa para a substituição do petróleo, atendendo tanto às necessidades energéticas e como às ambientais. A descoberta de novas reservas mundiais de gás natural cresceu a uma taxa maior que as de petróleo. Atualmente, as reservas mundiais de gás natural excedem 5.000 trilhões de pés cúbicos, mas em torno de 50 % destas reservas de gás natural estão localizadas em regiões remotas de difícil acesso, inviabilizando o transporte para os centros consumidores (FINK, 2004).

De origem fóssil, o gás natural é encontrado, abundantemente, em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. Constitui-se basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos leves, predominando de metano. Como, industrialmente, o gás natural não pode mais ser queimado, como se fazia antes, devido ao problema do aquecimento global resultante das emissões de CO₂, a opção é transportá-lo, o que exigiria grandes investimentos em gasodutos. Surge então a possibilidade de ser consumido no local da extração para produzir derivados sintéticos, o que diminuiria os custos das empresas, já que o transporte de combustíveis líquidos é mais barato.

Assim, uma alternativa seria a transformação do metano em combustíveis líquidos transportáveis, como a gasolina e o diesel, através das rotas de conversão química, mediadas pelo uso de catalisadores. A conversão do metano pode se dar de duas maneiras, a primeira pela rota direta, que envolve a oxidação parcial do metano, em uma única etapa. O inconveniente desta alternativa está na dificuldade em obter altas seletividades para os

produtos com altas conversões de metano. A segunda maneira seria a conversão indireta, na qual o metano é convertido em gás de síntese (mistura de H_2 e CO), posteriormente o gás de síntese é transformado em uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, a denomina Síntese de Fischer-Tropsch (DRY, 2002). Portanto, o processo GTL (do inglês, gas to liquid) representa uma alternativa para o aproveitamento destas reservas baratas de gás natural.

Além da utilização do gás natural para a produção de gás de síntese, outra rota está sendo estudada para este fim, ou seja, a produção do gás de síntese a partir de biomassa. Este novo processo consiste em gaseificar a biomassa e, posteriormente, converter seus produtos em hidrocarbonetos de alta massa molecular via síntese de Fischer-Tropsch, o processo chamado de BTL (do inglês, Biomass to Liquid). Alguns autores acreditam que a biomassa seja a fonte mais promissora de energia para a substituição dos combustíveis fósseis (ZWART e BOERRIGTER, 2005; HAMELINCK et al., 2004; JUN et al., 2004; MESHCHERYAKOV e KIRILLOV, 2002). No Brasil, a biomassa mais utilizada é a lenha, representando 40 % da produção energética primária. O bagaço de cana-de-açúcar, o pó de serra, os papéis e os papelões já utilizados, os galhos e as folhas decorrentes da poda de árvores são outros tipos de biomassa que podem ser utilizados neste processo.

Assim, a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é vista como opção para a produção de combustíveis limpos, já que as matérias-primas utilizadas (gás natural ou biomassa) e seus produtos são livres de metais pesados e compostos nitrogenados e sulfurados.

A tecnologia da SFT teve início na década de 1920 na Alemanha através experiências realizadas por Franz Fischer e de Hans Tropsch, com a finalidade de converter as grandes reservas de carvão do país em combustíveis líquidos como gasolina e diesel, a chamada síntese de óleo mineral. Neste período, Fischer e Tropsch realizaram diversos experimentos a altas pressões com gás de síntese na presença de catalisadores de ferro alcalinizado, cobalto e rutênio (MACEDO, 1984). A produção teve o auge durante a II Guerra Mundial, quando o governo nazista subsidiou fortemente a indústria de combustíveis sintéticos, com objetivo de suprir principalmente a necessidade de suas forças armadas (PINHEIRO, 2002).

Do ponto de vista comercial, o projeto de catalisadores para a SFT não avançou muito nos últimos anos, devido a limitações quantos a seletividade dos produtos, a eficiência térmica e à desativação (MENDES, 2000). Devido a isto, o desenvolvimento de novos catalisadores tem visado, o aumento da resistência à desativação; uma maior seletividade a

hidrocarbonetos de grande massa molecular e uma maior atividade nos processos que utilizam reatores de leito de lama.

Assim, vários estudos têm sido realizados para contornar as limitações apresentadas. Contudo, a complexidade do processo torna necessárias novas pesquisas e melhorias para que se alcance o potencial máximo da síntese de Fischer-Tropsch (VOSLOO, 2001).

Sabe-se que os metais do Grupo VIII da tabela periódica (Fe, Co, Ni e Ru) são comprovadamente ativos como catalisadores da síntese de Fischer-Tropsch, pois possuem orbitais d parcialmente ocupados e nas condições de reação podem ser convertidos pelo CO e H₂ a estados de oxidação mais baixos, principalmente metálicos ou carbético. Nesses estados eletrônicos, os metais cataliticamente ativos são capazes de interagir com o gás de síntese ou quimissorver os componentes do gás (BUESSEMEIER, 1976). O cobalto é o metal mais adequado para a SFT, pois promove maiores rendimentos, tem um tempo de vida mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro), possui atividade desprezível para reação de deslocamento de água e produz predominantemente alcanos lineares.

Sabe-se ainda que catalisadores de cobalto suportados em nióbia apresentam uma forte tendência para a formação de hidrocarbonetos saturados na faixa de gasolina (C₅-C₁₁) e a diesel (C₁₂-C₁₉) (MACEDO, 1984; SILVA, 1992; IGLESIA, 1997; MENDES, 2000 e CASTRO, 2004). Esta maior seletividade, dos catalisadores de suportados em nióbia, traz uma grande economia para as indústrias, pois torna desnecessária a etapa de hidrocrackeamento. Além disso, o Brasil possui cerca de 90 % das reservas mundiais de nióbio.

A aplicação industrial da reação de síntese Fischer-Tropsch tem sido, preferencialmente conduzidas, em reatores de leito de lama com borbulhamento de gás. BIARDI e BOLDI (1999) publicaram, um estudo sobre reatores catalíticos com três fases e concluíram que reatores de lama são mais adequados para a síntese de Fischer-Tropsch. Estes autores verificaram que reatores trifásicos promovem uma melhor mistura reacional evitando a formação de gradientes de temperatura dentro do reator, uma vez que altas temperaturas podem provocar a formação de coque, bloqueando o acesso aos sítios ativos, podendo ainda provocar a sinterização da fase ativa e/ou destruição da estrutura porosa do suporte, sendo estes danos permanentes.

Segundo MACEDO (1984) e VOSLOO (2001) pode-se fazer o controle da conversão e da distribuição de produtos da reação de SFT pela manipulação das condições de operação como, por exemplo, a temperatura, a pressão e a composição de gás de síntese.

Em vista disto, a presente dissertação teve os objetivos de avaliar o efeito do teor de cobalto em catalisadores de cobalto suportado em nióbia ($\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$) e a influência das condições de operação na atividade e seletividade da reação de Síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado. A temperatura, a pressão e a razão H_2/CO do gás de síntese alimentado no reator foram as condições operacionais estudadas. Para avaliar a influência da concentração de cobalto foram preparados, pelo método de precipitação, catalisadores com 5, 10 15 e 25 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$. As principais características destes catalisadores foram determinadas pelas técnicas de absorção atômica, medida de área superficial BET, análise granulométrica e, com o objetivo de estimar a dispersão do cobalto sobre a nióbia, foi feita dessorção de CO a temperatura programada.

A dissertação foi dividida em capítulos objetivando uma maior clareza dos tópicos. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica onde está um histórico sobre a tecnologia da Síntese de Fischer-Tropsch e estudos encontrados na literatura sobre esta tecnologia. O terceiro capítulo reúne a descrição de equipamentos e das metodologias experimentais empregadas. No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussões sobre as caracterizações e sobre a atividade e a seletividade obtidos no reator leito de lama para estes catalisadores. No último capítulo estão as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Histórico da síntese de Fischer-Tropsch

As principais experiências da aplicação da síntese de Fischer-Tropsch ocorreram em quatro países. Os trabalhos foram realizados inicialmente na Alemanha, país berço da criação desta tecnologia, seguindo-se a experiência norte-americana, liderada pelo interesse demonstrado pela Standard Oil. Paralelamente, na década de 1940, ocorreu uma experiência japonesa de produção de combustíveis sintéticos. E finalmente, a experiência sul-africana, centrada na criação da estatal Sasol na primeira metade da década de 1950, merecendo especial atenção na medida em que a empresa conseguiu permanecer no mercado até os dias de hoje, participando ativamente do ressurgimento e da retomada do interesse no processo FT.

A experiência alemã

As necessidades energéticas alemãs, até no início do século XX, eram plenamente supridas pelas suas abundantes reservas de carvão. O cenário começou a se modificar principalmente por dois motivos: em primeiro lugar devido ao aparecimento dos automóveis movidos a diesel ou gasolina, além dos navios que passaram a utilizar diesel ao invés de carvão como sua fonte de energia. E como segunda razão foi a industrialização, em pleno desenvolvimento, que demandava recursos energéticos mais eficientes que o carvão.

Para assegurar que a Alemanha não tivesse problemas com oferta de petróleo, cientistas dedicaram-se ao desenvolvimento de processos de conversão química que permitiram a obtenção de petróleo sintético, desenvolvendo processos de hidrogenação do carvão e da síntese de Fischer-Tropsch.

No ano de 1913, a BASF, patenteou um processo de redução catalítica do monóxido de carbono que produzia hidrocarbonetos como metano, álcoois e ácidos (PATENTE ALEMÃ 293, 787, Processo de produção de hidrocarbonetos e seus derivados, atribuído a BASF, concedido em 8 de março de 1913.). Mas a BASF nunca voltou sua atenção ao desenvolvimento desta patente devido à prioridade dada ao processo de produção da amônia e

de síntese de metanol no período da I Guerra Mundial. Enquanto isso, Franz Fischer começou a estudar no Kaiser-Wilhelm Institute for Coal Research (KWI) as possibilidades existentes em torno daquela patente, testando o processo de síntese em diversas situações de pressão e temperatura. Trabalhando conjuntamente com Hanz Tropsch, ele desenvolveu uma longa pesquisa em torno daquele processo, modificando a composição do gás utilizado na reação. Diferentemente da BASF, eles utilizaram uma mistura de H_2 e CO na razão de 2:1, que passou a ser chamado de gás de síntese. Por volta de 1925, utilizando catalisadores de cobalto em reatores tubulares a 300 °C e 1 atm, eles obtiveram hidrocarbonetos desde etano até parafinas sólidas. Em 1928, utilizando catalisadores de ferro-cobre, reduzindo a temperatura da reação para aproximadamente 190 °C à pressão atmosférica eles obtiveram apenas uma mistura de hidrocarbonetos gasosos (etano, propano e butano) e líquidos (octano, nonano e isononano).

Em 1932, foi construída uma pequena planta piloto em Mulheim, utilizando cinco reatores em série com catalisadores de níquel, manganês e alumínio, mas estes desativavam rapidamente (4-6 semanas), o que prejudicou o funcionamento da planta piloto.

Em 1934, a Ruhrchemie AG, uma companhia de exploração de carvão, adquiriu a patente para sua aplicação e construiu uma planta em Oberhausen-Holtien, perto de Essen. O sucesso desta planta foi o marco principal no desenvolvimento do processo de FT. Assim, em 1935, focalizando na independência energética do país pelo governo nazista alemão, quatro plantas de escala comercial, licenciadas pela Ruhrchemie AG, estavam sendo construídas.

Por volta de 1937-38, a capacidade de produção anual destas plantas era de 2,17 milhões de barris de gasolina, diesel, lubrificantes e outros derivados de petróleo. Todas as plantas utilizavam catalisadores de cobalto que, apesar de mais caros, tinham maior durabilidade (4-7 meses).

O pico de produção das plantas de FT se deu em 1944 com uma produção de 4,1 milhões de barris. No período da II Guerra Mundial, 95 % da gasolina da força aérea e 50 % das necessidades totais do país eram supridas por combustíveis sintéticos.

Apesar de ser uma prioridade, nos planos Hitler, acabar com a dependência do petróleo, a indústria de combustíveis sintéticos nunca chegou a resolver os problemas de abastecimento do país, devido principalmente as confusões burocráticas, escassez de matéria-prima (metais para utilização como catalisadores) e o bombardeio dos aliados que destruíram grande parte das plantas em operação.

A experiência norte-americana

Desde o fim da década de 1920, os Estados Unidos começaram a mostrar interesse pelo processo de produção de combustíveis sintéticos. No entanto, essa pesquisa ficava apenas em escala laboratorial. Em 1927, D. F. Smith, J. D. Davis, e D. A. Reynolds apresentaram seus resultados preliminares no encontro da American Chemical Society, realizado em Detroit. Ao longo da década de 1930, continuaram testando catalisadores de ferro, cobre e cobalto a 200 – 300 °C e 1 atm. No entanto, a descoberta de grandes reservas de petróleo no Oeste do Texas e em Oklahoma, a partir de 1930, somadas aos efeitos da grande depressão, reduziram fortemente as verbas do Bureau of Mines e o programa foi interrompido.

Após a II Guerra Mundial, no entanto, motivado pela experiência alemã, as atenções novamente se voltaram para esta tecnologia. Nesse período, iniciou-se no EUA o projeto que ficou conhecido como “Projeto Paperclip” (1945-68). Esse projeto levou aproximadamente 1600 cientistas alemães aos EUA para trabalhar no desenvolvimento de vários projetos militares em andamento, desde nucleares até geofísicos. Neste grupo, havia sete pesquisadores da conversão química do carvão que imediatamente passaram a integrar o programa de combustíveis sintéticos do US Bureau of Mines.

Os especialistas alemães da tecnologia de FT que passaram a integrar o programa norte-americano foram Helmut Pichler, assistente de Franz Fischer no KWI, uma grande autoridade do tema e Leonard Alberts, engenheiro da planta Ruhrchemie em Sterkrade-Holten. Com o objetivo de não apenas replicar em solo americano o que havia sido construído na Alemanha, e sim desenvolver melhorias nos processos que viabilizassem sua utilização em períodos que não se caracterizassem como economia de guerra, estes cientistas trabalharam em conjunto com os do Bureau of Mines.

Em 1944, foi promulgado o “Synthetic Liquid Fuel Act” que tinha por objetivo aprofundar os estudos dos combustíveis sintéticos para alcançar escalas comerciais. Assim, o Bureau of Mines construiu em 1947 e 1949 duas plantas piloto, uma de hidrogenação do carvão e outra de FT no estado do Missouri, mais especificamente na Louisiana. Por volta de 1950, essas plantas haviam testado vários tipos de carvão sob várias condições de temperatura e pressão, mostrando a efetividade de diferentes tipos de catalisadores e, além disso, produzindo gasolina com uma taxa de octanagem próxima de 89, o que denota um combustível de alta qualidade.

No caso dos EUA, com a introdução da tecnologia dos reatores com leito fluidizado e outros avanços na parte de engenharia, as plantas de FT passaram a produzir gasolina de alta qualidade e competir diretamente com as de hidrogenação que, apesar dos incentivos dados pelo governo só tiveram uma planta piloto construída, no estado de West Virgínia.

O desfecho do programa de combustíveis sintéticos norte-americano acabou sendo definido por diversos motivos, que variaram desde questões econômicas até interesses políticos e dos industriais do setor de óleo e gás.

Levando-se em conta as dificuldades para contabilização de custos, era claro que o diesel e a gasolina produzidos nas plantas de FT não tinham condições de competir em preços da gasolina “natural” a 10,6 cents por galão, enquanto o da sintética girava em torno dos 19 cents por galão, ou seja, quase o dobro do primeiro.

Além deste fator, os representantes de indústrias químicas e do óleo e gás eram radicalmente contra o programa de combustíveis sintéticos do Bureau of Mines, alegando motivos como o de que, subsidiando plantas comerciais o Bureau estaria se distanciando do seu objetivo, que deveria se restringir a estudos e a plantas piloto. Sendo assim, o programa de combustíveis sintéticos foi encerrado após 11 anos de seu início. As consequências do encerramento do programa foram várias, mas a mais clara e evidente foi o atraso no desenvolvimento tecnológico.

Em meados da década de 1970, com as duas crises do petróleo causadas pelo corte de oferta dos países do Oriente Médio, os EUA entraram numa crise energética que foi o impulso inicial para a retomada do interesse das empresas pelos processos de conversão química de compostos de carbono.

A experiência sul-africana

O programa de combustíveis sintéticos sul-africano, inicialmente foi motivado por questões políticas e geológicas, conseguiu alcançar o sucesso tanto nos aspectos técnicos quanto no econômico. Contrário às experiências alemã e norte-americana, onde os esforços de pesquisa e desenvolvimento tinham objetivos estratégicos, sem atentar para os critérios econômicos. Assim a experiência sul-africana é o caso único de utilização bem sucedida de plantas de conversão química.

Na década de 1950, foi criada a empresa responsável pelo desenvolvimento do programa sul-africano de combustíveis sintéticos. Inicialmente, com o nome de *South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited*, ou Sasol, a empresa foi fundada em Sasolburg por

Etienne Rousseau, um engenheiro químico que havia sido contratado como consultor do governo nacional para análise do negócio de combustíveis sintéticos.

A Sasol I operava em baixas temperaturas, utilizava reator leito de lama e catalisadores de ferro e de cobalto. A planta produzia principalmente insumos para indústria química e petroquímica como solventes para fabricação de tintas, butadieno e estireno para fabricação de plástico.

No entanto, com a crise do petróleo de 1973, o governo sul-africano voltou todos seus esforços para o desenvolvimento do programa de combustíveis sintéticos, deixando em totalmente em segundo plano a opção de importar petróleo. Assim, em 1976, iniciou a construção da segunda planta, a Sasol II, em Mpumalanga, Secunda com capacidade de produção dez vezes maior que a primeira. A planta operava em altas temperaturas, utilizando catalisadores de cobalto e diferentemente da anterior, produzindo principalmente combustíveis como gasolina, diesel e óleos pesados. Em 1979, a Sasol foi privatizada. Mas mesmo antes da segunda planta ser concluída, iniciou-se a construção da terceira, no complexo de Secunda, sendo praticamente uma réplica da segunda planta, utilizando a mesma tecnologia e tendo a mesma capacidade de produção.

Até o ano de 1997, as operações da empresa concentravam-se no território sul-africano, quando foi criada a *Sasol Synfuels International*, que abriu perspectivas para o seu desenvolvimento além das fronteiras do país.

A empresa, vislumbrando a grande oportunidade da conversão do gás natural, aproveitou seu *know-how* de mais de cinco décadas operando plantas que convertiam carvão em produtos como diesel e gasolina, para inserir nesta nova fase de desenvolvimento do setor. Consolidou, assim, sua posição de licenciadora em tecnologia de plantas de conversão química de compostos de carbono utilizando as grandes reservas de gás natural como insumo.

Sendo assim, foi criada a Moss gas, em 1987, com o objetivo de utilizar as crescentes reservas de gás do país para produção de gasolina, diesel, querosene e álcoois. A planta foi construída uma planta na região de Mossel Bay, que atualmente produz 34.000 barris/dia dos produtos acima citados, exportando para diversos países.

Estão em andamento dois projetos internacionais da Sasol, um no Qatar associado com a Chevron Texaco, com a meta de produzir combustíveis líquidos e produtos de alta qualidade a partir das grandes reservas de gás do norte deste país, com capacidade de produção de 34.000 barris/dia. O outro projeto é na Nigéria, em Escravos, com capacidade de produção de 33.000 barris/dia.

Portanto, a experiência sul-africana de utilização da tecnologia de Fischer-Tropsch serve como exemplo de aplicabilidade técnica e econômica.

A retomada do interesse pelo processo

A partir do início da década de 80, começou a ocorrer um movimento de empresas de capital privado e independente, em direção ao mercado de conversão química de compostos de carbono através da tecnologia FT. Muitos fatores contribuíram para este movimento. Desde a constatação da dimensão e do crescimento das reservas de gás natural, mas que na maioria dos casos estão em regiões remotas, até a elevação das pressões ambientais, que ao mesmo tempo criavam barreiras aos procedimentos de queima e ventilação do gás natural e pressionavam a indústria de refino por produtos de melhor qualidade, ou seja, que tivessem menores níveis de emissão de poluentes.

O transporte do gás natural das jazidas até os centros de transformação e processamento ocorre de duas maneiras: através de gasodutos, ou transportado no estado líquido através de navios metaneiros. Os gasodutos envolvem altos custos ambientais, afetando diretamente a população que reside em seu trajeto e causando grandes danos à vegetação nativa. Já a opção de transporte no estado líquido tem como pré-requisito a construção de uma planta de liquefação próxima à jazida, o que implica em elevados custos.

Nos países do oeste da África e Oriente Médio, com grandes campos produtores de petróleo passaram a sofrer pressões internacionais, seja por organismos reguladores ou ambientalistas, para dar um aproveitamento útil ao gás associado, deixando de utilizar práticas como a queima ou ventilação, até então usuais, que passaram a ser coibidas com a cobrança de multas e taxas.

Alguns exemplos da severidade da legislação ambiental são o Protocolo de Kyoto e o *Energy Policy Act* (EPA) de 1990, que fixam níveis de emissão de NO_x, SO_x, CO, CO₂ e particulados, sendo que o primeiro estabelece metas de diminuição das poluição atmosférica em nível global, enquanto o segundo se aplica apenas ao contexto norte-americano. Posterior ao EPA, foi estabelecido o *California Air Resources Bureau* (CARB), que limita a poluição do ar neste estado norte-americano e estabelece metas extremamente restritivas e crescentes. Mas enquanto o EPA e o CARB estabelecem níveis de emissão desejados para veículos automotores, o Protocolo de Kyoto fixa metas para a poluição industrial, mais

especificamente para os processos que emitam o CFC e outros gases que afetam diretamente a camada de ozônio.

A conjunção destes fatores, aparentemente independentes, alterou a configuração do mercado e criou oportunidades para aplicação da tecnologia FT através da construção de plantas GTL.

2.2 – Processo de produção de combustíveis líquidos

O processo para a conversão do gás natural ou biomassa em produto líquido via Síntese de Fischer-Tropsch pode ser dividido em três etapas:

- Geração do gás de síntese,
- Conversão do gás de síntese,
- Hidroprocessamento.

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas, individualmente otimizadas e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado, passando a ser um interessante desafio à obtenção de metodologias combinando essas três etapas de forma que se obtenham custos efetivos mais baixos.

As plantas de geração de gás de síntese correspondem à cerca de 50 % dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, o que explica o grande esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (WILHELM et al., 2001). Vários esforços tecnológicos têm sido dirigidos para o aperfeiçoamento dessa tecnologia. O principal problema técnico a ser solucionado é a geração de gás de síntese em uma razão H_2/CO igual a 2. Esta relação ideal permite otimizar o processo de conversão via SFT. Os processos utilizados para a conversão do gás natural em gás de síntese são: reforma a vapor; oxidação parcial; reforma autotérmica; reforma combinada ou em dois estágios; e reforma a seco. Todos eles apresentam suas vantagens e desvantagens.

Além dos processos para formação de gás de síntese a partir de gás natural, recentes estudos mostram a viabilidade da utilização de biomassa para este fim. A forma mais eficiente da utilização da biomassa como fonte de energia renovável é através de sua gaseificação, já que seus produtos podem ser submetidos ao processo de SFT. A gaseificação da biomassa aproveita resíduos e subprodutos florestais, resíduos de biomassa originada de atividades agrícolas, agroindústrias, e resíduos de biomassa do ambiente urbano. Uma quantidade

expressiva de resíduos de biomassa é gerada nessas atividades, e não são aproveitados para fins energéticos.

Hoje grande parte desses resíduos sofre os processos naturais de decomposição biológica, que podem se dar de forma aeróbia, com geração do CO₂ ou pela forma anaeróbia, com geração de metano, que tem um Potencial de Aquecimento Global (“Global Warming Potential – GWP”) 21 vezes maior do que o CO₂. O uso energético desses substratos pode evitar a formação do metano, e, ao mesmo tempo, propiciar a substituição de combustíveis fósseis e geração ou economia do uso de energia elétrica. Em todos esses casos, a aplicação é elegível como um projeto para redução de emissões de gases de efeito estufa, e, portanto possível de obtenção de Certificados de Redução de Emissões (CERs), pelo Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL, criado pelo Protocolo de Kyoto, em vigor desde fevereiro de 2005.

A gaseificação da biomassa ocorre somente na presença de catalisadores, principalmente de níquel, sendo endotérmica a maioria das reações de decomposição. O gás de síntese formado possui uma baixa razão H₂/CO. A gaseificação da biomassa como fonte de energia envolve várias etapas consecutivas, como representado na Figura 2.1 (MESHCHERYAKOV e KIRILLOV, 2002).

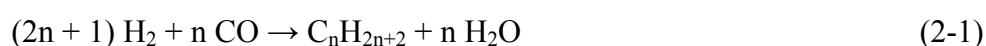


Figura 2.1 - Esquema da transformação de biomassa em gás de síntese (MESHCHERYAKOV e KIRILLOV, 2002).

Inicialmente, faz-se a decomposição térmica da biomassa em gases de baixa massa molecular: H₂, CH₄, CO e CO₂. Depois esses gases são convertidos em hidrocarbonetos de alta massa molecular.

A temperatura ambiente, esses vapores condensam para formar alcatrão. O sólido residual consiste em carvão e cinzas. Altas temperaturas o alcatrão e o carvão são convertidos, por reações secundárias, em compostos voláteis.

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



Devido à reação de conversão ser extremamente exotérmica, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos, permitindo um aproveitamento energético mais eficiente. Além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam a formação de fuligem, que se deposita na superfície dos reatores, com perdas de produtividade.

O hidroprocessamento, terceira etapa do processo de conversão, é utilizado para o tratamento da cera produzida no processo FT a baixas temperaturas. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da cera, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (VOSLOO, 2001).

2.3 – A Síntese de Fischer-Tropsch

2.3.1 – Mecanismos

O mecanismo de reação consiste em uma polimerização que leva a uma distribuição de produtos com diferentes massas moleculares chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade desde gases até ceras.

Para otimizar a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de FT é necessária uma mudança na distribuição de ASF. Uma forma de se fazer essa modificação é pela redução de formação de hidrocarbonetos pesados, por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando o aumento da cadeia de carbono, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (SAPAG et al., 2001).

A síntese de Fischer-Tropsch fornece principalmente hidrocarbonetos saturados e insaturados, numa vasta gama de massas moleculares, alcançando até mesmo aqueles com alto ponto de fusão. As seguintes equações são válidas:

Metanação:



Parafinas:



Olefinas:



As reações secundárias que podem ocorrer são:

Reação de Shift (água-a-gás):



Reação de Boudouard ou Reação de Desproporcionamento:



Deposição de coque:



Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há mais de 90 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido. Alguns mecanismos são propostos na literatura, sendo o de carbeno, o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO, os mais frequentes citados.

2.3.1.1 – Mecanismo de Carbeno

No mecanismo de carbeno são formados intermediários C1 adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie CH_x adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de C_xH_y adsorvida. O mecanismo é representado na Figura 2.2, onde a espécie de metileno (CH_2 adsorvido) é o intermediário-chave do mecanismo.

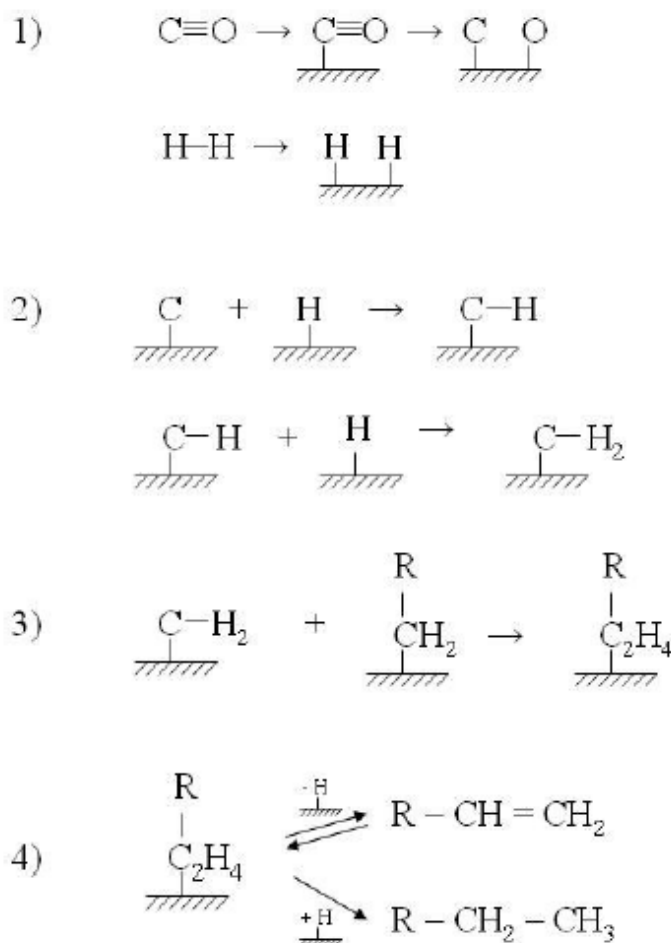


Figura 2.2 - Mecanismo de Carbeno para a SFT.

(1) adsorção dissociativa de CO e de H₂; (2) Reação superficial bimolecular e reação de formação do monômero; (3) Propagação e (4) Terminação.

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

Há um número vasto de estudos que suportam o mecanismo de carbeno e este é, freqüentemente, o mais aceito para a síntese de Fischer-Tropsch. Estes estudos incluem a análise de espécies superficiais, traçadores de carbono, a adição de moléculas sonda, e o uso de uma olefina adicionada ao metano na reação.

Evidências espectroscópicas indicam que CO é reduzido para carbono elementar e subsequente, convertido para os intermediários CH e CH₂, de acordo com PONEC e VAN BARNEVELD (1979), BRADY e PETTIT (1980), SACHTLER (1980) e THOMAS e

THOMAS (1996). Os experimentos realizados por estes autores mostram que os intermediários CH_2 podem se formar com facilidade e em sequência, reagir para resultar nos hidrocarbonetos de cadeia longa. Desta forma, o mecanismo de carbeno parece ser o mais plausível para reações de formação de hidrocarbonetos em fases ativas de rutênio, cobalto e ferro. A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática da iniciação, propagação e terminação das cadeias carbônicas, de acordo com este mecanismo: (1) adsorção dissociativa de CO e de H_2 ; (2) Reação superficial bimolecular e Reação de formação do monômero; (3) Propagação e (4) Terminação.

2.3.1.2 – Mecanismo de Hidroxicarbeno

No mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia procede via uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas com a eliminação de água. O mecanismo é mostrado na Figura 2.3, na qual as espécies de hidroxicarbeno são os intermediários-chaves. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio.

A base para o mecanismo está na observação de que a co-alimentação de álcoois durante a reação de Fischer-Tropsch conduz à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses álcoois e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície do catalisador passa por espécies contendo O. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbenos eletrofílicas não é evidente.

2.3.1.3 – Mecanismo de Inserção de CO

No mecanismo de inserção de CO, o crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. Este mecanismo explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Este mecanismo é mostrado na Figura 2.4, onde a espécie carbonil é o intermediário-chave. Este mecanismo de inserção de CO foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz em 1970. Ele é baseado em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação

específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch.

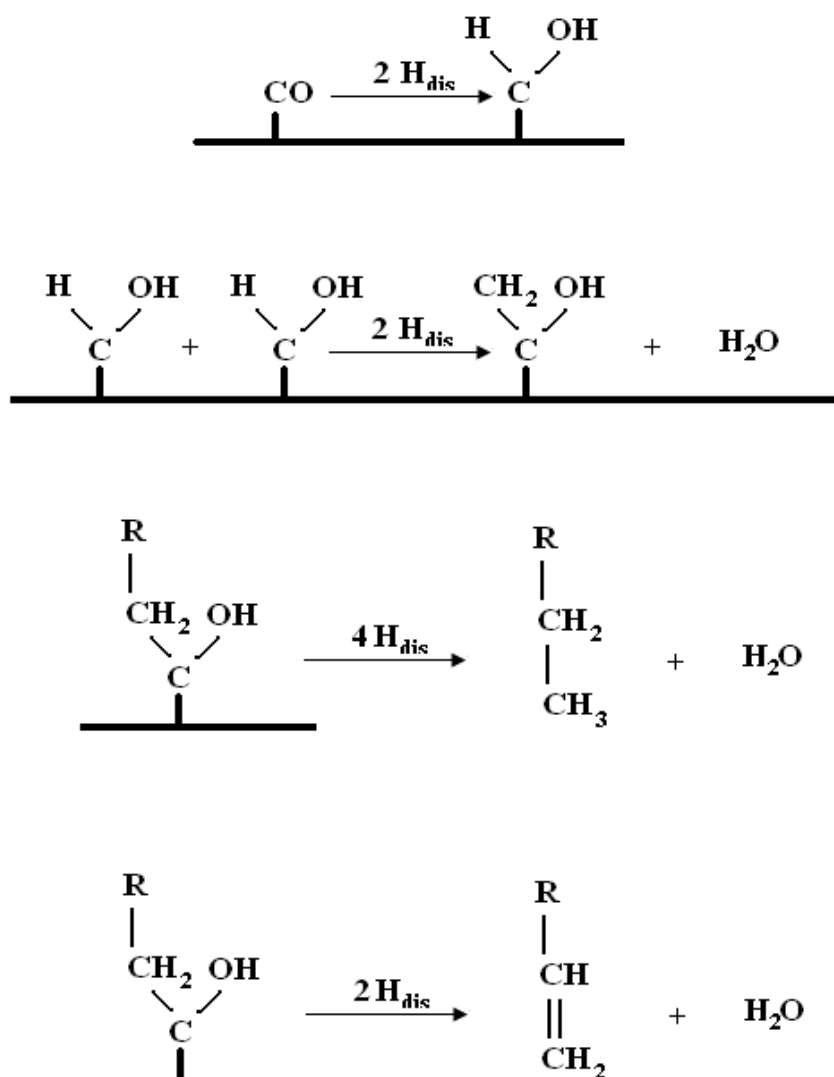


Figura 2.3 - Mecanismo de Hidroxicarbeno para a SFT.

Realmente, a inserção de CO em um complexo metal-alquila é frequentemente observada com complexos de Fe e complexos de Ru. Porém, a inserção de metileno de acordo com o mecanismo de carbeno, também é reportada para sistemas organometálicos. Ainda não há evidência experimental para que a inserção de CO seja considerada o mecanismo-chave para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese de Fischer-Tropsch.

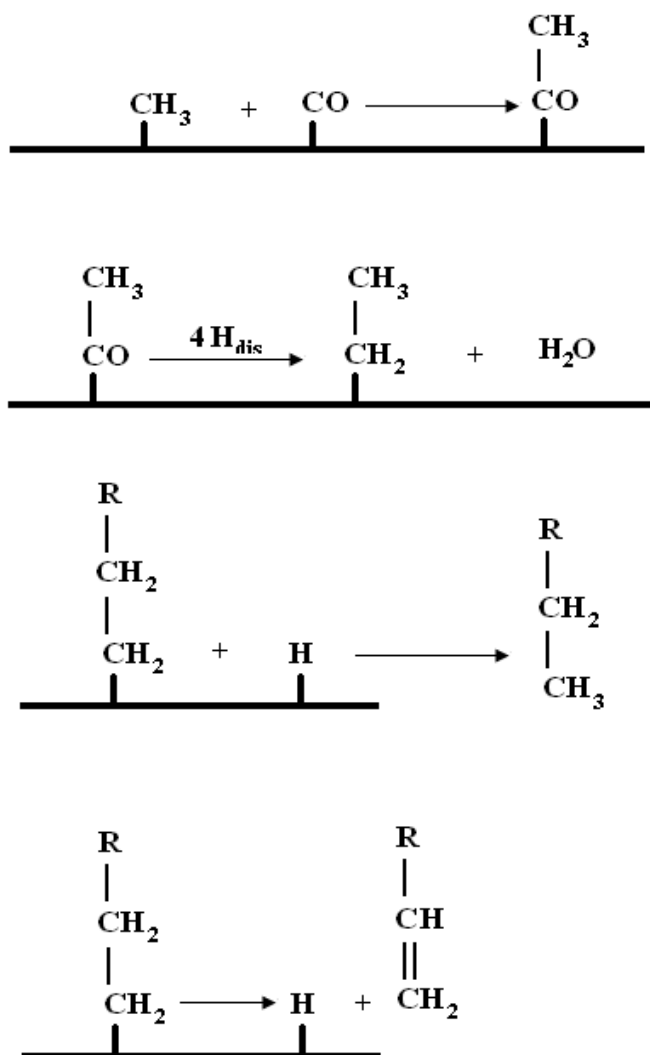


Figura 2.4 - Mecanismo de Inserção de CO para a SFT.

2.3.1.4 – Mecanismo para a SFT em Catalisadores de Cobalto

SCHULZ et al. (2002) apresentam um mecanismo para a SFT em catalisadores a base de cobalto. Foram medidas mudanças na atividade e seletividade durante as fases iniciais da SFT com três catalisadores de cobalto promovidos. As medidas mostraram que o regime da SFT é formado *in situ* em um processo lento que leva vários dias. Este processo foi denominado como segregação da superfície do catalisador, sendo que esta segregação, ou separação, foi causada pela forte quimissorção de CO, o que provocou o aumento do número de sítios ativos. Os sítios ativos foram divididos em locais de alta e baixa coordenação, pois exibindo propriedades catalíticas diferentes.

Um esquema da SFT para a contribuição dos diferentes sítios de cobalto e as principais reações é mostrado na Figura 2.5.

2.3.2 – Distribuição ASF

Se o crescimento da cadeia carbônica na SFT ocorre via um processo de polimerização, pela adição de unidades de um átomo de carbono e todas as espécies de hidrocarbonetos superficiais possuem probabilidade igual de adição de um monômero para dar origem ao oligômero de maior peso, ou seja, a taxa de polimerização é a mesma para todas as espécies, independente do tamanho da cadeia ou do número de átomos de carbono, então, a distribuição dos produtos da SFT será dada pela distribuição padrão de ASF - Anderson-Schultz-Flory.

Pelo modelo de distribuição de produtos de ASF, a distribuição de hidrocarbonetos pode ser descrita pela Equação 2-11:

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (2-11)$$

Onde, m_n representa a fração mássica dos hidrocarbonetos com n carbonos dividida pelo número de carbonos desta cadeia, n .

O fator α representa a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, independente de n , sendo definido de acordo com a equação 2-12.

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (2-12)$$

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

Para facilitar o cálculo do α procede-se a linearização da Equação 2-11, obtendo-se a Equação 2-13.

$$\ln(m_n) = \ln(1 - \alpha) + (n - 1)\ln(\alpha) \quad (2-13)$$

Assim, o fator α determina a distribuição total do número de carbonos dos produtos da SFT, como mostrado por ANDERSON (1956) na Figura 2.6.

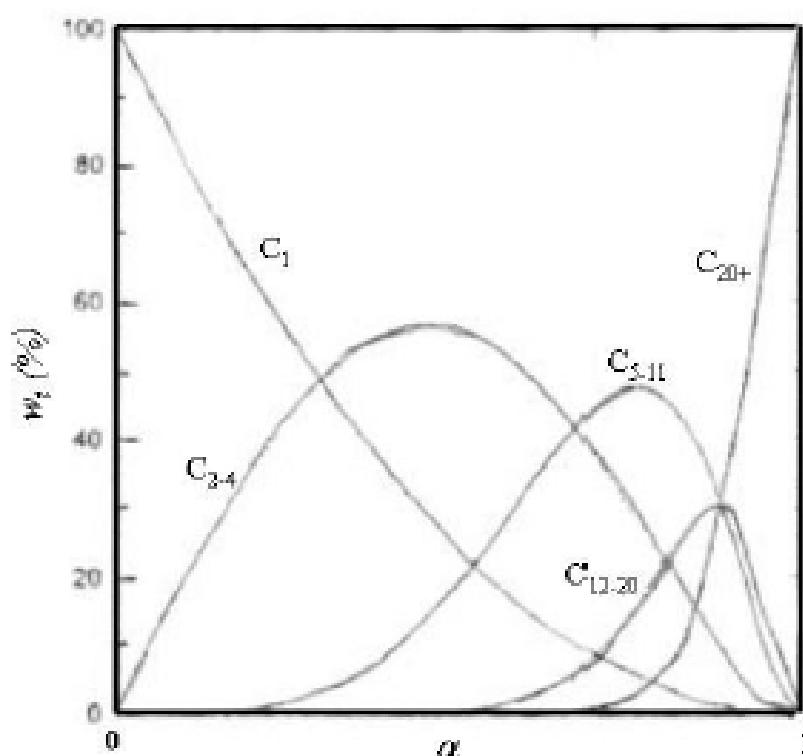


Figura 2.6 - Seletividade para hidrocarbonetos como função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α ANDERSON (1956).

Observa-se na Figura 2.6 que valores de α próximos a 0 possui uma seletividade a hidrocarbonetos leves, ou seja, com menor número de carbono. Enquanto a seletividade para hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas possui valores de α próximos a 1. Observa-se, facilmente, que o aumento do α diminui exponencialmente a produção de metano (C_1), assim como favorece a produção de hidrocarbonetos com mais de 20 carbonos (C_{20+}).

2.3.2.1 – Desvios da distribuição ASF

A distribuição ASF pode sofrer significantivos desvios. Estes desvios podem ser atribuídos às dificuldades analíticas e às condições não estacionárias do processo reacional. Entretanto, novas técnicas analíticas possibilitaram explicações mais fundamentadas. Estas explicações compreendem: alto rendimento relativo de metano; anomalias na distribuição de etano e eteno; variações no parâmetro de crescimento da cadeia carbônica, α , e decréscimo exponencial da razão olefinas/parafinas.

Alto Rendimento relativo de metano

São vários os mecanismos para explicar o alto rendimento de metano observado em catalisadores de cobalto. Uma explicação seria assumir a existência sítios catalíticos que favorecem a formação excessiva de metano. Outra explicação seriam limitações de transferência de massa e de energia.

DRY (1982) reportou que limitações de transferência de massa resultariam em um acréscimo dos produtos favorecidos termodinamicamente (como por exemplo, metano). A existência de pontos quentes, devido aos altos calores de reação, poderia resultar em um decréscimo do parâmetro de crescimento da cadeia carbônica e em um maior rendimento de metano.

Mas em catalisadores comuns para SFT, em qualquer situação, é difícil atribuir um processo responsável pelo aumento da produção de metano. Por exemplo, vários sítios ativos presentes nos catalisadores podem resultar em determinada fase ativa, a qual favorece a formação de metano, ou ainda, em ausência de limitações difusionais de massa, o aumento do rendimento de metano é mais provável devido ao aumento da mobilidade superficial do precursor do metano (WOJCIECHOWSKI, 1988; SARUP e WOJCIECHOWSKI, 1988).

Anomalias na distribuição de produtos

A principal razão para as anomalias na distribuição de produtos é devido a reações secundárias: (i) hidrogenação; (ii) readsorção, (iii) hidrogenólise e (iv) isomerização. Estas anomalias têm sido observadas em catalisadores com a fase ativa de ferro, cobalto e rutênio. A mudança da inclinação do α na distribuição dos produtos pode ser devido à ocorrência de sítios catalíticos diferentes ou à existência de diferentes reações de terminação da cadeia carbônica. Um exemplo da variação de α com o comprimento da cadeia, para vários catalisadores, é mostrado na Figura 2.7.

KUIPERS et al. (1996) concluíram que a ocorrência de reações secundárias é a explicação mais razoável para estes desvios na distribuição ASF. Concluíram ainda que as reações secundárias sejam afetadas diretamente pelo tempo de residência. Geralmente, se aceita que reações secundárias de olefinas dependem do comprimento da cadeia carbônica.

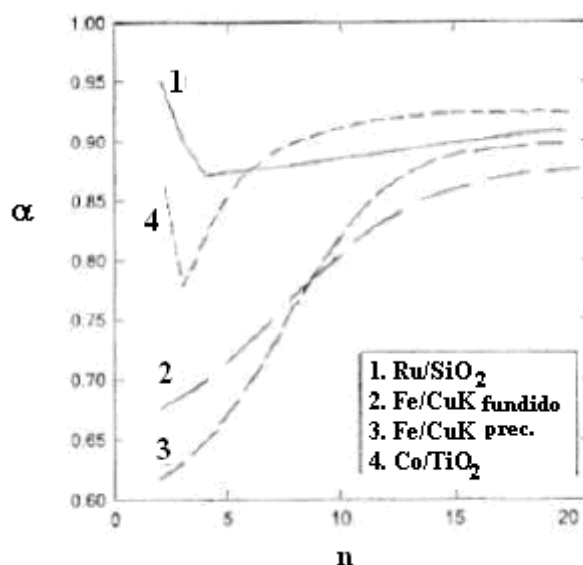


Figura 2.7 – Parâmetro α , de em função do tamanho da cadeia carbônica, n , para diferentes catalisadores (WOJCIECHOWSKI, 1988; SARUP e WOJCIECHOWSKI, 1988).

Portanto, de acordo com KUIPERS et al. (1996), reações secundárias de olefinas em catalisadores de ferro, cobalto e rutênio são responsáveis pelas seletividades. A reação secundária mais importante é a readsorção de olefinas, as quais são mais favorecidas em catalisadores de cobalto, resultando na re-iniciação do processo de crescimento da cadeia carbônica. Altas pressões de CO e H₂O inibem as reações de hidrogenação e craqueamento em comparação à readsorção de olefinas. Reações secundárias de olefinas dependem do comprimento da cadeia carbônica (n), resultando em um decréscimo da razão olefinas/parafinas e em um acréscimo do α com o aumento de n .

PATZLAFF et al. (2002) mostraram que, para catalisadores de cobalto, a readsorção e incorporação de 1-alcenos não pode ser considerada a principal razão dos desvios da distribuição de ASF. Os resultados sugeriram que os desvios da distribuição ASF seriam consequência de dois diferentes mecanismos de crescimento da cadeia carbônica, fato que causaria uma superposição de duas distribuições de ASF distintas. Conseqüentemente, as distribuições de número de carbonos seriam representadas por esta superposição. O efeito das pressões parciais de CO e de H₂ nas distribuições apresentadas por estes autores foi avaliado através de dados experimentais, obtidos em reatores de leito fixo. As Figuras 2.8 e 2.9 representam as distribuições dos produtos obtidos (n) com o catalisador de Co-ZrO₂-SiO₂, variando-se a pressão parcial de H₂ e CO, respectivamente. Observar-se que aumentando a pressão de CO e diminuindo a pressão de H₂, a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica se eleva e os desvios a partir da distribuição de ASF diminuem.

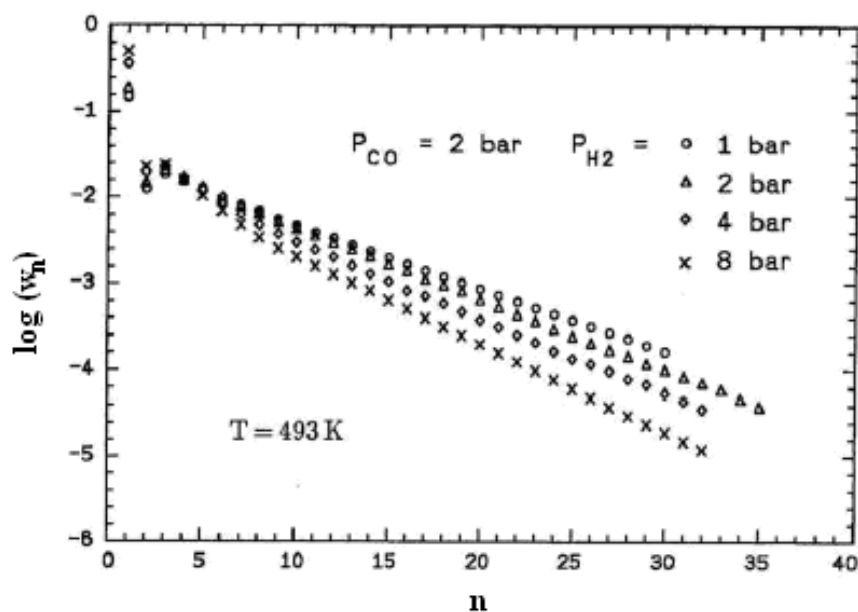


Figura 2.8 - Distribuição dos produtos da SFT para catalisador Co-ZrO₂-SiO₂ em função da pressão parcial de hidrogênio (PATZLAFF et al., 2002).

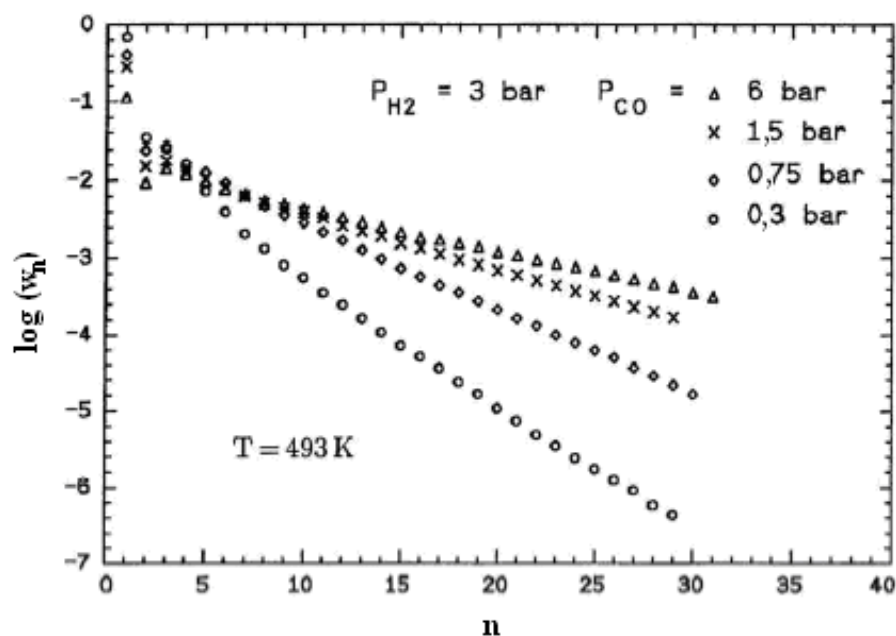


Figura 2.9 - Distribuição dos produtos da SFT para catalisador Co-ZrO₂-SiO₂ em função da pressão parcial de CO (PATZLAFF et al., 2002).

2.3.3 – Catalisadores

As reações entre o hidrogênio e monóxido de carbono são promovidas com o auxílio de catalisadores, usualmente baseados em metais do Grupo VIII (Co, Ru, Ni, Fe) da Tabela Periódica. Em geral, estes metais estão associados a catalisadores sólidos.

Os catalisadores de ferro frequentemente são utilizados devido ao baixo custo relativo aos demais metais ativos para a SFT. Catalisadores, a base de ferro promovidos por metais alcalinos têm sido utilizados industrialmente por muitos anos para a SFT, no entanto, possuem uma significativa atividade para a reação de Shift, tanto que uma razão bem pequena de H_2/CO no gás de alimentação pode ser utilizada. Observa-se, então, que catalisadores de Fe são mais adequados quando o gás de síntese tem uma baixa razão H_2/CO (0,5 – 1,3), típica daquele gás produzido a partir do álcool. A atividade dos catalisadores de ferro decresce através da inibição dos produtos pela água. Além disso, catalisadores a base de ferro são suscetíveis a uma maior desativação por oxidação e por deposição de coque.

Rutênio é bastante atrativo cataliticamente para processos de SFT, entretanto, possui um elevado custo em comparação a catalisadores de ferro ou de cobalto (cerca de 570.000 vezes o valor do ferro) e sua quantidade é limitada em reservas naturais, o que torna sua aplicação industrial praticamente impossível, sendo utilizado apenas em teores próximos a 0,1 %. Além disso, o rutênio favorece a formação de produtos oxigenados, que é uma desvantagem, pois esses produtos são indesejados.

O níquel tende a formar carbonila de níquel a elevadas pressões, e a temperaturas elevadas muda a seletividade da reação para a formação, principalmente, de metano (MENDES, 2000).

Catalisadores de cobalto promovem maiores rendimentos, têm um tempo de vida mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro), possuem atividade desprezível para a reação de Shift, logo, o gás de alimentação deve ter uma razão H_2/CO de aproximadamente 2,0 – 2,3, típica do gás de síntese produzido a partir do gás natural. Além disso, não são inibidos pela presença de água e produzem predominantemente alcanos lineares. A principal desvantagem são os altos custos do cobalto em relação ao ferro.

O cobalto é, portanto, o mais promissor dos metais para desenvolvimentos de catalisadores para a síntese de gasolina ou óleo diesel via SFT. Porém, como catalisadores de cobalto são preparados com teores metálicos entre 5 e 30 % em peso, deve-se realizar sua dispersão em suportes adequados e uma otimização entre custo e atividade/seletividade.

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

2.3.4 – Catalisadores de Cobalto – Estudo das Condições de Operação da SFT

As variáveis de operação da SFT: pressão, temperatura, velocidade espacial, tamanho de partícula, etc., em geral afetam aspectos como a conversão e a seletividade. MACEDO (1984) apresentou um resumo da influência das variáveis de processo na seletividade dos produtos da SFT.

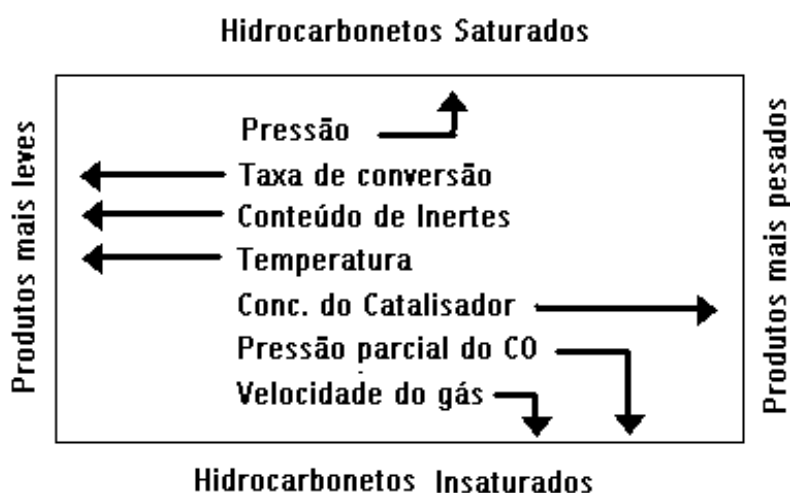


Figura 2.10 - Influência de elevação dos valores de parâmetros de reação sobre a seletividade (MACEDO, 1984).

A Figura 2.10 mostra a seletividade dos produtos em função do aumento das variáveis de operação. De acordo com a figura, o aumento da pressão de reação provoca o aumento da produção de hidrocarbonetos saturados. O aumento da taxa de conversão, do conteúdo de inertes e da temperatura resultam no aumento da produção de hidrocarbonetos leves. A produção de hidrocarbonetos pesados é aumentada quando se tem maiores concentrações de catalisador. E o aumento da pressão parcial (menor razão H_2/CO , do gás de síntese) e da velocidade do gás (GHSV) leva a uma maior seletividade a hidrocarbonetos saturados.

Observou-se que, todos os catalisadores clássicos – com base em níquel, cobalto ou ferro – apresentam atividade para a síntese de hidrocarbonetos via SFT somente em uma faixa bastante específica de temperatura e pressão. Alta temperatura (acima de 350 °C) e baixa pressão (abaixo de 10 atm) resultam na formação excessiva de metano, enquanto temperatura baixa (abaixo de 200 °C) e pressão alta (acima de 30 atm) favorecem a transformação do metal do catalisador em compostos do tipo metal-carbonila, os quais são, nestas condições, bastante voláteis e não apresentam atividade para síntese de hidrocarbonetos.

Assim, PELUSO et al. (2001) realizam um estudo utilizando catalisadores ‘eggshell’ Co-Zr/sílica na SFT utilizando reator do tipo Berty com GHSV de 348 h⁻¹. Variou-se a temperatura em uma estreita faixa, de 209 a 226 °C, a pressão de 0,34 a 1,52 MPa e a razão H₂/CO de 1 a 3. Os resultados de conversão de CO a diferentes temperaturas com gás de síntese de razão H₂/CO igual 1 e a 2 é mostrado na Figura 2.11. A distribuição ASF e o cálculo do α , a partir de C15, para a variação de temperatura é mostrado na Figura 2.12. A Figura 2.13 mostra a distribuição ASF e o cálculo do α , para a variação de pressão e a Figura 2.14 mostra a distribuição dos produtos da SFT para as diferentes razões H₂/CO.

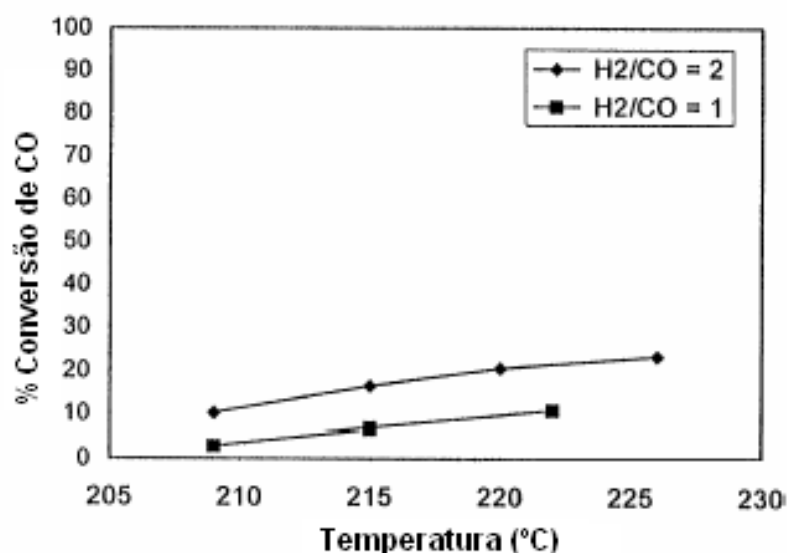


Figura 2.11 - Conversão de CO a diferentes temperaturas com catalisadores “eggshell” de cobalto. P = 1,52 MPa, GHSV = 348 /h (PELUSO et al., 2001).

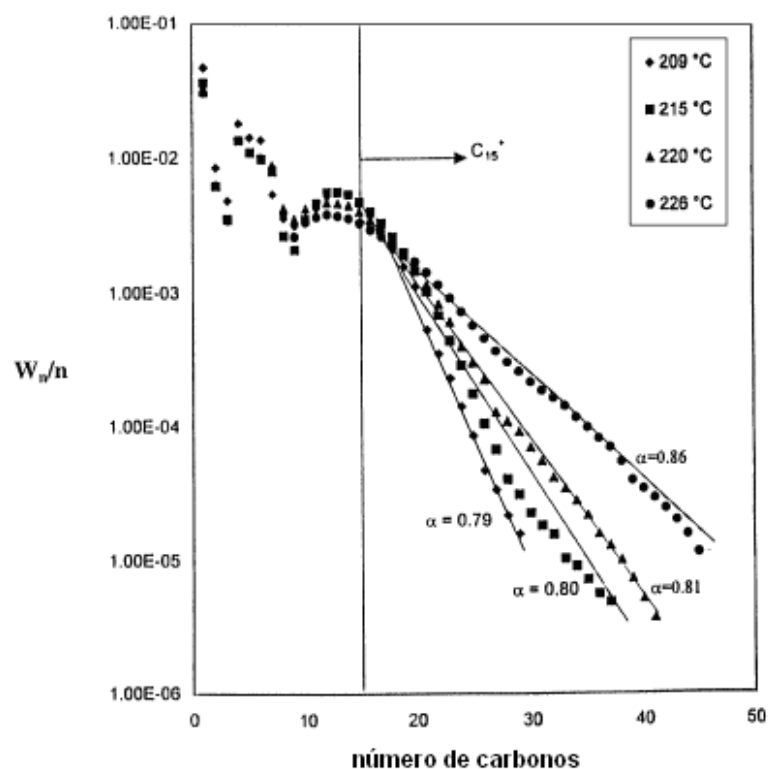


Figura 2.12 - Distribuição ASF, para catalisadores “eggshell” de cobalto em diferentes temperaturas. $P = 1,52$ MPa, $GHSV = 348$ /h, $H_2/CO = 2$ (PELUSO et al., 2001).

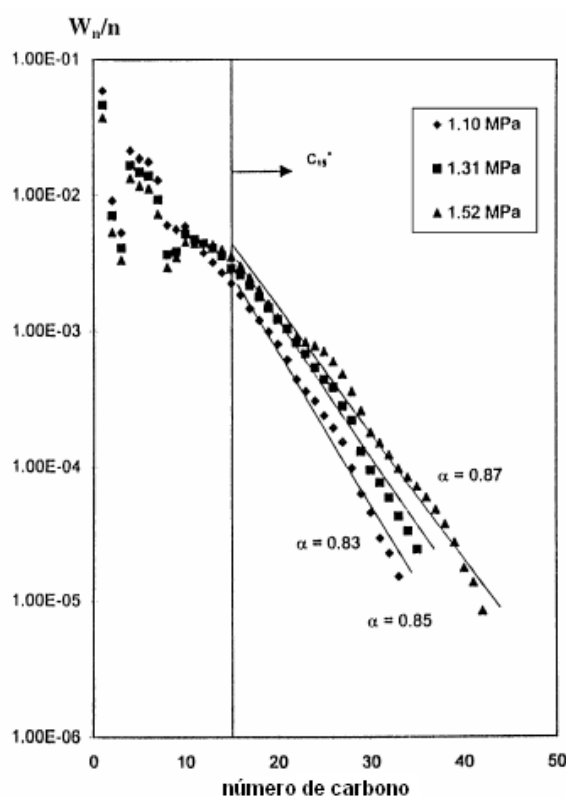


Figura 2.13 - Distribuição ASF, para catalisadores “eggshell” de cobalto em diferentes pressões totais $T = 221$ °C, $GHSV = 348$ /h e $H_2/CO = 2$ (PELUSO et al., 2001).

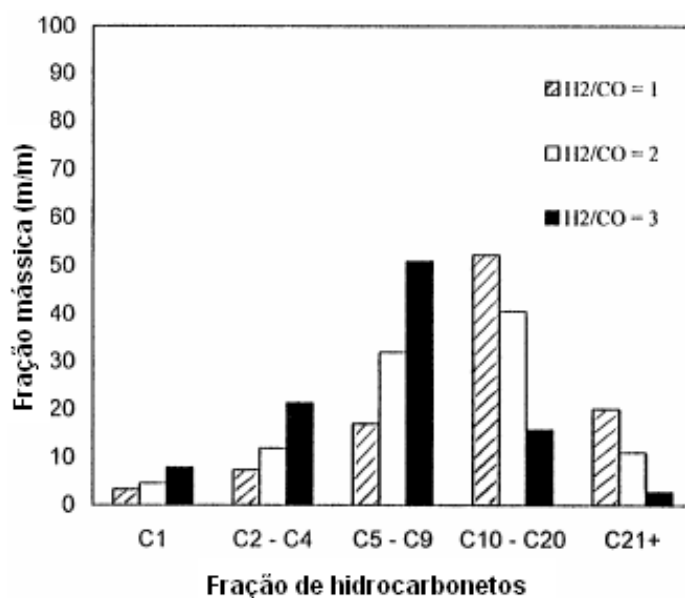


Figura 2.14 - Efeito da razão H₂/CO na distribuição dos produtos T = 230 °C, GHSV = 3 48/h e P = 1,52 MPa (PELUSO et al., 2001).

PELUSO et al. (2001) concluíram que o aumento da temperatura de reação proporciona um aumento da conversão de CO (Figura 2.11), o que foi observado com diferentes razões H₂/CO. Verificaram, ainda, que o aumento da temperatura leva a um aumento na probabilidade de crescimento de cadeia (α) (Figura 2.12), levando a formação de uma elevada fração de hidrocarbonetos com maior massa molecular (C₂₀₊). O aumento da pressão total de operação ou o aumento da pressão parcial de CO aumenta a conversão de CO e promove o aumento do α , levando a hidrocarbonetos com alta massa molecular (Figura 2.13 e 2.14). Mas o aumento da velocidade espacial promove a diminuição do α , assim como da conversão de CO.

EVERSON e MOULDER (1993) obtiveram resultados semelhantes ao PELUSO et al. (2001) em relação à influência da temperatura. Eles utilizaram catalisadores de Ru/ γ -Al₂O₃ reator de leito fixo. As Figuras 2.15 e 2.16 mostram o efeito da temperatura na seletividade dos produtos para dois comprimentos de leito: 0,56 e 0,95 m, respectivamente. Observa-se que o aumento da temperatura favorece o aumento da conversão de CO e, na pequena faixa de 20 °C (230-250 °C) em que foram feitos os estudos, a seletividade para hidrocarbonetos de longas cadeias carbônicas também aumentou.

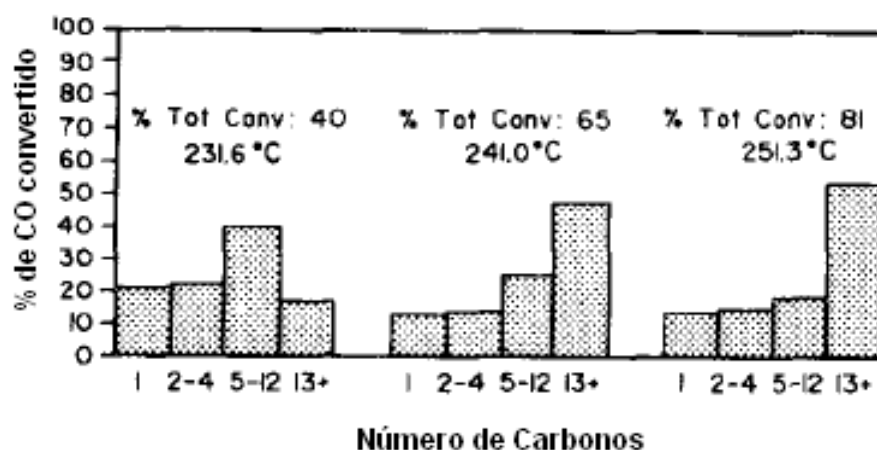


Figura 2.15 - Efeito da temperatura - WHSV = 0,22/h; P = 2070 kPa; % de CO = 34,9; comprimento do leito = 0,56 m (EVERSON e MOULDER, 1993).

Segundo PUSKAS E HURLBUT (2003), em maiores temperaturas, elevadas conversões de CO são atingidas. Desta forma, de acordo com a estequiometria da reação de formação de hidrocarbonetos via SFT, a razão H_2/CO diminui até um nível que favorece a formação de produtos de elevada massa molecular, mesmo em temperaturas mais altas.

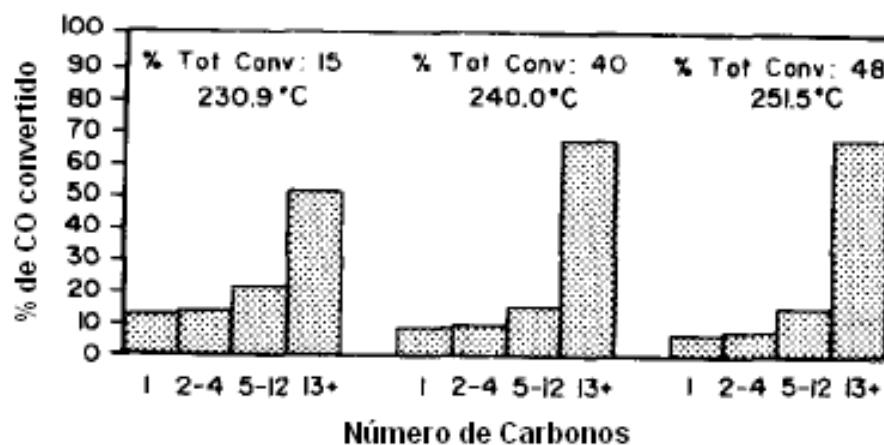


Figura 2.16 - Efeito da temperatura - WHSV = 0,14/h; P = 2070 kPa; % de CO = 35,4; comprimento do leito = 0,95 m (EVERSON E MOULDER, 1993).

HOSSEINI et al. (2004) estudaram a SFT em um reator de leito de lama, utilizando catalisadores de cobalto suportado em alumina, com quantidades variadas de rutênio como promotor. Seus experimentos ocorreram a 225 °C, 25 bar, razão $H_2/CO = 2$ e em um GHSV de $1330h^{-1}$. Segundo estes autores, o estado estacionário foi atingido em torno de 110 horas de reação. A distribuição de hidrocarbonetos, $\log (Wn/ni)$ versus o número de carbonos (n), obtida por estes autores, está representada na Figura 2.17.

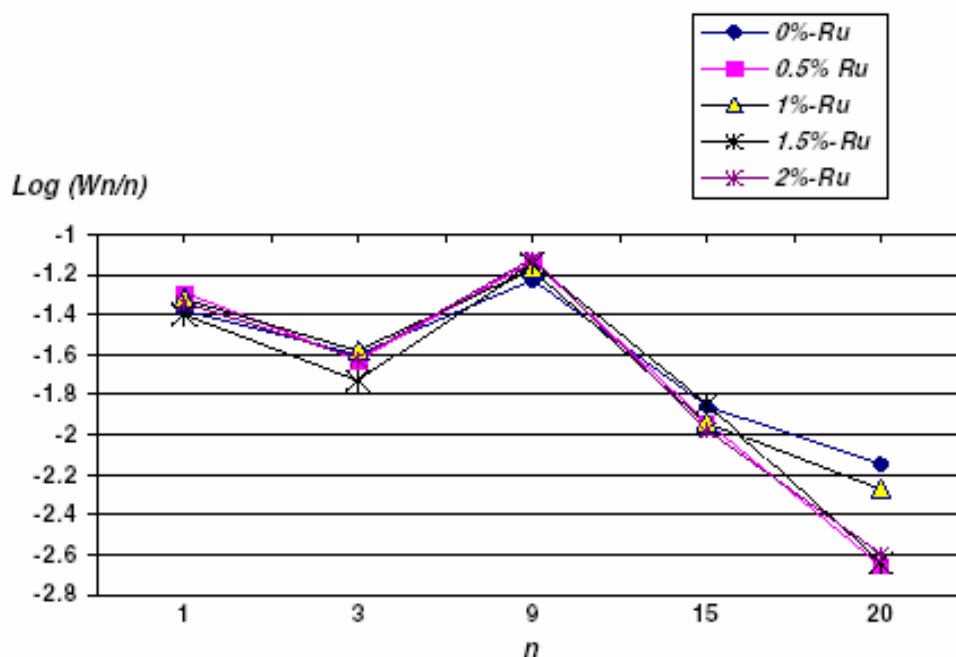


Figura 2.17 – Distribuição ASF para catalisador de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HOSSEINI et al., 2004).

São mostradas na Figura 2.16, as seletividades obtidas por HOSSEINI et al. (2004). De acordo com estes resultados, a seletividade para a faixa de C5 – C11 (~ 9 na Figura 2.18), para todos os catalisadores, foi muito maior que para as outras faixas de hidrocarbonetos. Estes autores sugeriram que esta maior seletividade poderia ser explicada devido à presença de uma fração irreduzível de cobalto no catalisador (óxido de cobalto).

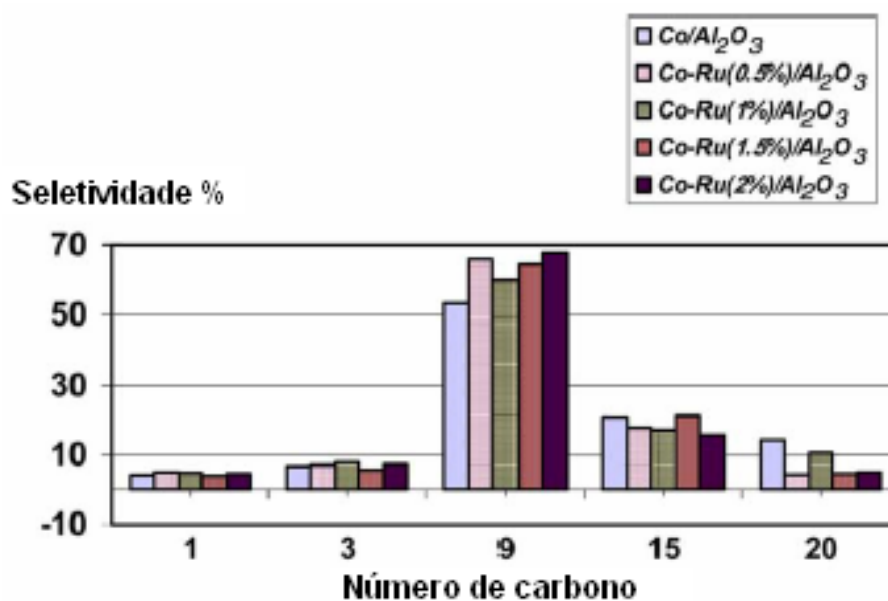


Figura 2.18 – Distribuição dos produtos em catalisadores 20 % $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HOSSEINI et al., 2004).

O'SHEA et al. (2005) estudaram a influência da pressão na conversão de CO, seletividade e estabilidade do catalisador Co/sílica na SFT em reator leito de lama. Foram utilizadas 0,5 g de catalisador, com uma vazão 100 mL/min de gás de síntese ($H_2/CO = 2$). A temperatura de reação foi de 230 °C e variou-se a pressão do sistema em 2, 3, 3,5 e 4 MPa. A conversão de CO nas diversas pressões estudadas por O'SHEA et al. (2005) é mostrada na Figura 2.19. O aumento a pressão leva a maiores conversões de CO, o que está de acordo com o trabalho de BARTHOLOMEW (1990). A alta taxa de reação, induzida pela pressão, pode ser devido a um aumento na solubilidade do CO e H_2 no solvente, quando a pressão do sistema aumenta (BREMAN et al., 1994). Por outro lado, o catalisador foi completamente desativado ao longo de 6-8 horas a baixas pressões (2-3 MPa). Sendo que a principal razão para a baixa atividade e desativação do catalisador de cobalto na SFT seja o grande tamanho das partículas de cobalto. Catalisadores de cobalto com altas dispersões apresentam alta atividade e estabilidade na SFT (JOHNSON et al., 1991 e IGLESIA, 1997).

Observa-se, na Figura 2.19, que para pressões de 3,5 e 4 MPa a conversão de CO manteve-se em torno de 20 e 30 %, respectivamente.

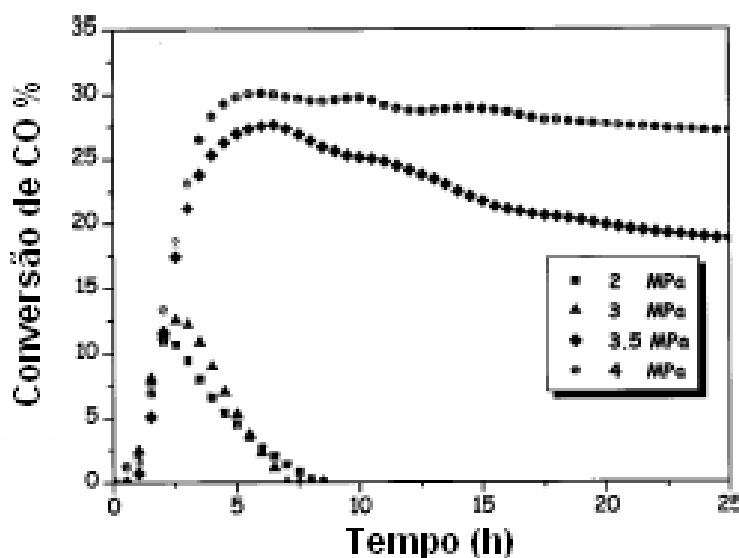


Figura 2.19 – Conversão de CO a diferentes pressões com catalisador de cobalto (O'SHEA, 2005).

A mudança na pressão leva a mudança na seletividade dos produtos (Tabela 2.1). Para a pressão de 2 MPa, há uma seletividade para metano e hidrocarbonetos leves e uma baixa produção de C_6+ . A mudança na seletividade ocorre para reação com pressão acima de 3 MPa, onde diminui a seletividade para metano e hidrocarbonetos leves e conseqüentemente

leva a um aumento da seletividade para C6+, esse aumento intensificado para maiores pressões. Esses resultados são coerentes com o aumento da conversão de CO, o qual favorece o crescimento de cadeia devido ao aumento no número de sítios ativos devido à segregação metálica.

Tabela 2.1 - Influência da pressão na atividade e seletividade no catalisador de cobalto (O'SHEA, 2005).

Pressão [MPa]	Conversão de CO %	C1	C2	C3	C4	C5	C6+	CO ₂
2	11	32	6	10	9	7	36	-
3	13	22	4	8	7	5	53	2
3,5	28	18	3	7	5	4	60	3
4	31	22	3	5	4	2	62	2

*Condições experimentais: T = 503 K, H₂/CO = 2, vazão = 100 mL/min.

De acordo com as observações de SCHULZ et al. (2002), a segregação da superfície do cobalto, pela da forte quimissorção de CO, produz um grande aumento no número de sítios ativos, os sítios se dividem em locais de baixa e alta coordenação. Este fato explica a distribuição dos produtos obtidos, com o aumento da proporção de hidrocarbonetos C6+ (e diminuição de hidrocarbonetos leves). O aumento da pressão causou a segregação das partículas de cobalto.

O'SHEA et al. (2005) concluíram que nas condições de operação, pressões menores que 3 MPa, partículas grandes de cobalto são desativadas devido à forte quimissorção de CO e que somente em pressões em torno de 4 MPa, a superfície do catalisador mantém a atividade estável como consequência de uma melhor solubilidade do CO e do H₂ no solvente, consequentemente uma melhor adsorção do CO.

O aumento de pressão produz uma segregação das partículas de cobalto, aumentando a área superficial específica e consequentemente, o número de sítios ativos, elevando a conversão de CO. Esta segregação também produz mudanças na seletividade dos produtos, diminuindo a seletividade para metano e hidrocarbonetos leves (C6-) e aumentando a seletividade para C6+. Esta modificação na distribuição dos produtos foi explicada em relação aos sítios ativos do catalisador que são reestruturados pelo processo, os quais são divididos em sítios de baixa e alta coordenação. Os de baixa promoverão a reação de crescimento "alquil" e os de alta favorecerão a dissociação do CO.

Tabela 2.2 - Condições de reação com base no método de planejamento experimental HOSSEINI et al. (2005).

N.	P [bar]	T [°C]	GHSV [h]	Rotação [rpm]	Co [%]
1	20	215	1330	1000	15
2	30	235	1330	1500	25
3	20	215	3600	1500	25
4	30	235	3600	1000	15
5	20	235	4800	1000	25
6	30	215	4800	1500	15
7	20	235	6000	1500	15
8	30	215	6000	1000	25

Ainda utilizando reator de leito de lama agitado na SFT, HOSSEINI et al. (2005) fizeram um estudo do catalisador de Co-Ru/ γ -Al₂O₃. Utilizando um planejamento experimental, verificaram a influência de 4 variáveis (pressão, temperatura, velocidade de agitação, % Co) em dois e de uma variável (GHSV) em 4 níveis. O planejamento experimental com seus níveis pode ser visualizado na Tabela 2.2. A variável resposta foi uma combinação da seletividade para metano, seletividade para C5+ e da conversão de CO. Os resultados mostram a porcentagem do efeito das variáveis (Figura 2.20). As variáveis que mais influenciaram no processo foram o GHSV com 39,32 % e a velocidade de agitação da mistura com 36,33 %. A temperatura influenciou em 14,23 % e porcentagem mássica de cobalto no catalisador em 8,12 %. A pressão não exerceu nenhuma influência no processo.

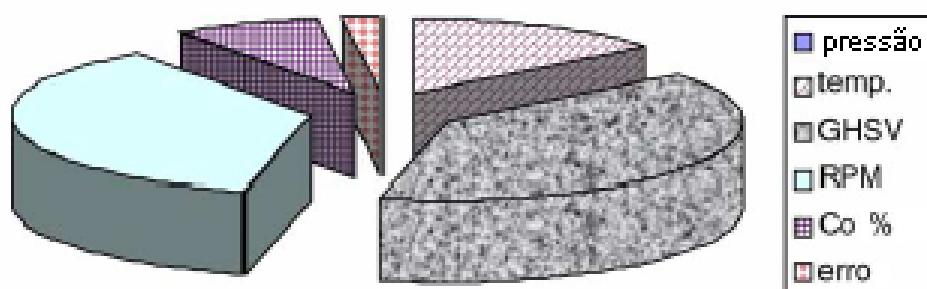


Figura 2.20 – Contribuição das variáveis de processo na SFT (HOSSEINI et al., 2005).

De acordo com os resultados, os melhores valores para as variáveis estudadas foram: pressão – 20 bar; temperatura – 215 °C; GHSV – 6000 h⁻¹, agitação 1500 RPM e carga de cobalto – 25 %.

Tabela 2.3 - Desempenho da reação com catalisador de Co-Ru/ γ -Al₂O₃ em reator leito de lama (HOSSEINI et al., 2005).

N.	X _{CO}	S _{C1}	S _{C2-C4}	S _{C5-C12}	S _{C13-C17}	S _{C18+}	S _{C5+}	α
1	69,29	6,6	7,9	39,7	39,2	6,7	83,4	0,55
2	79,36	9,5	8,5	53	24,5	4,5	82,0	0,45
3	75,7	5,5	6,6	44,9	29,7	8,2	87,9	0,59
4	70,1	6,08	9,8	42,4	33,7	8,1	90,14	0,56
5	79,7	7,3	11,3	51,3	18,9	11,3	81,05	0,54
6	75,5	5,2	6,2	42,4	40,1	13,1	88,54	0,66
7	71,7	6,9	12,13	35,2	36,8	9	81,01	0,55
8	72,7	9,6	11,9	43,2	23,9	11,5	78,57	0,52
FINAL	78,6	2,85	5	29,7	44,8	17,5	92,47	0,83

Os resultados de conversão de CO, seletividades, probabilidade de crescimento de cadeia (α), para os 8 experimentos realizados e para a reação de otimização, são apresentados na Tabela 2.3. De acordo com esta tabela, o maior valor de α foi para corrida Final (com otimização dos variáveis), pois a porcentagem de hidrocarbonetos pesados formados foi maior.

Os resultados podem ser explicados pelo fato de ocorrer reações secundárias, como as reportadas por SCHULZ et al. (1988), levando a um aumento da probabilidade de crescimento da cadeia, pois a taxa de re-adsorção de olefinas em sítios de cobalto aumenta para olefinas de grande tamanho. Sendo que a probabilidade re-adsorção de olefinas aumenta com o aumento do tempo de residência. Maiores massas de cobalto levam a maiores atividade e seletividade para produtos pesados. Para as condições de operação, grande agitação resulta em uma maior transferência de massa e favorece reações secundárias. O catalisador de Co-Ru/ γ -Al₂O₃, utilizado neste estudo, desativou depois de 72 horas de reação, sendo esse fenômeno atribuído a re-oxidação do catalisador durante a reação.

REUEL e BARTHOLOMEW (1984) estudaram o efeito do cobalto suportado em alumina, sílica, titânia, magnésia e carbono na atividade e seletividade da SFT. Foi utilizado um reator diferencial leito fixo a pressão de 1 atm e variando a temperatura de 175-350 °C, com baixas conversão. A ordem crescente de atividade para o catalisador suportado com 3 % em massa de cobalto foi a seguinte: Co/TiO₂ > Co/SiO₂ > Co/Al₂O₃ > Co/C > Co/MgO. No sistema Co/Al₂O₃, a atividade e a seletividade para hidrocarbonetos pesados aumentou significativamente com o aumento da porcentagem de cobalto. O catalisador com 15 % Co suportado em Al₂O₃ é 20 vezes mais ativo que o de 3 % Co/Al₂O₃. Além disso, 86 % da

fração de hidrocarbonetos formados foram na faixa da gasolina (C5-C12), comparado com 18 % para 3 % Co/Al₂O₃.

Desvios incomuns, na seletividade dos produtos, foram observados para catalisadores suportados em titânia (VANNICE e GARTEN, 1979). Os autores atribuíram estes desvios às porções de níquel presentes no catalisador, produzindo principalmente metano e a outras que, influenciadas pelo suporte, produzem hidrocarbonetos maiores (isto é, a existência de dois graus de polimerização distintos). Entretanto, ainda não está claro se este fenômeno deve-se unicamente à presença de diferentes sítios, o que permitiria α crescer com o aumento do tamanho da cadeia. A razão para isto seria a de que para sistemas onde uma fase líquida estivesse presente, os produtos de maior massa molecular e menor volatilidade possuiriam um maior tempo de residência no leito catalítico do que os produtos gasosos mais leves, provocando também desvios de α .

MA et al. (2004) apresentaram um estudo do efeito do teor de cobalto em catalisadores suportados em carbono ativado. Variaram o teor de cobalto entre 7 e 20 % em massa. Os testes catalíticos foram realizados em um reator leito fixo a 240 °C, 2,4 MPa, 650 h⁻¹ e H₂/CO = 2. Os resultados de conversão de CO, seletividade para CH₄ e CO₂ obtidos por estes autores, são mostrados nas Figuras 2.21, 2.22 e 2.23, respectivamente.

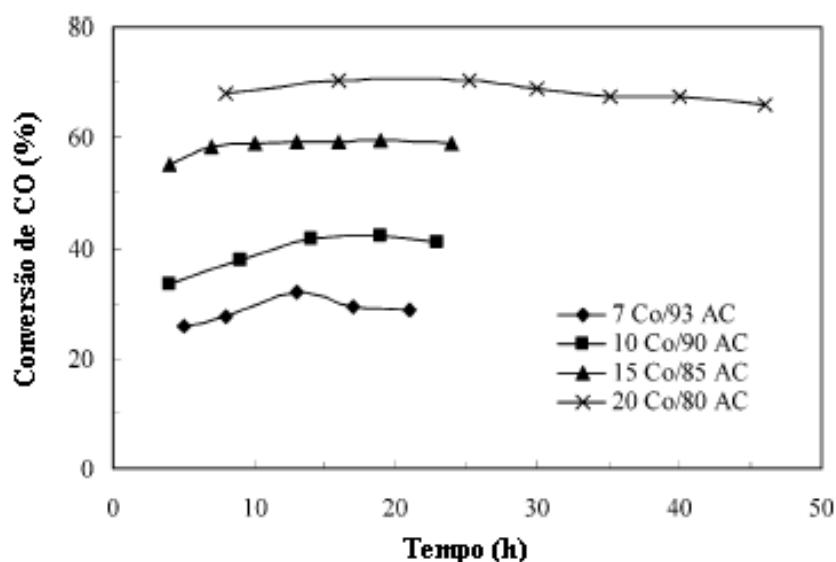


Figura 2.21 – Conversão de CO para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).

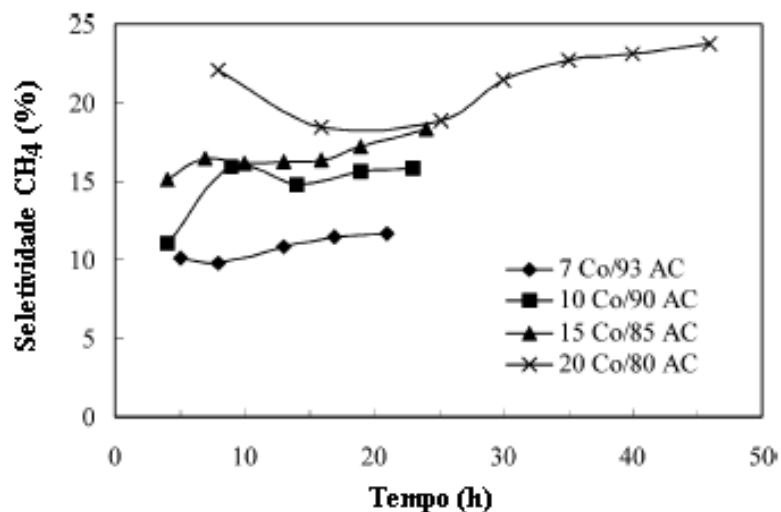


Figura 2.22 – Seletividade para CH₄ para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).

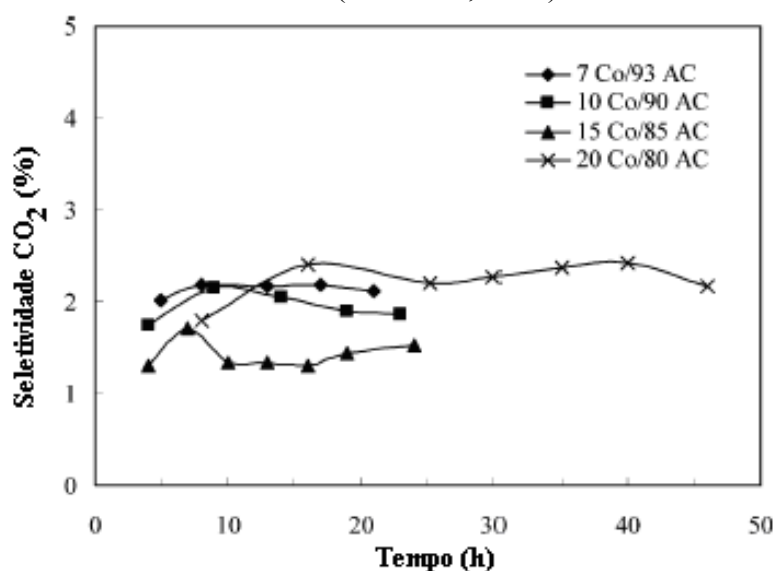


Figura 2.23 – Seletividade para CO₂ para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).

Verifica-se, pela Figura 2.21, que a conversão é influenciada pelo teor de cobalto no catalisador, sendo que o aumento do teor de cobalto no catalisador provoca um aumento da conversão de CO. Além da conversão, a seletividade para hidrocarbonetos leves aumenta com o aumento do teor de cobalto, verificada pela seletividade de CH₄ (Figura 2.22). A Figura 2.23 mostra a baixa seletividade dos catalisadores para a formação de CO₂, mostrando a baixa atividade da reação de Shift.

O efeito do teor de cobalto na seletividade a hidrocarbonetos líquidos é mostrado na Tabela 2.4. As análises foram feitas em um cromatógrafo a gás.

Tabela 2.4 – Composição dos hidrocarbonatos líquidos formados com catalisadores com diferentes concentrações de cobalto (MA et al., 2004).

Catalisador	C4 - C11	C12 – C20
7 % Co/AC	45,0	55,0
10 % Co/AC	61,7	38,3
15 % Co/AC	73,2	26,8
20 % Co/AC	71,4	28,6

Verifica-se que a distribuição dos produtos na fase líquida é fortemente dependente do teor de cobalto do catalisador, isto é, hidrocarbonetos com maiores cadeias carbônicas (>C12) são formados com catalisadores com menores concentrações de cobalto (< 10 %). Uma explicação para isto é que pequenas partículas de cobalto favorecem o crescimento de cadeias carbônicas, pois resultam em uma alta dispersão metálica. Além disso, elevados teores de cobalto poderiam formar aglomerados que causariam o bloqueio de pequenos e médios poros do suporte.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo, estão especificados os materiais, os equipamentos, os procedimentos experimentais empregados na preparação, as caracterizações dos catalisadores e os testes catalíticos. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Catálise do Núcleo de Físico-Química da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) e no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.1 - Matéria-Prima e Equipamentos

3.1.1 - Reagentes para Preparação dos Catalisadores:

- Nitrato de Cobalto Hexahidratado P.A. ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$); MM = 291,03 g/gmol - VETEC.
- Bicarbonato de Amônio, Hidrogenocarbonato Puríssimo (NH_4HCO_3); MM = 79,06 - g/gmol - VETEC.
- Ciclohexano P. A. (C_6H_{12}); MM = 84,16 g/gmol - VETEC.
- Squalane ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$), 99 %; MM = 422,83 g/gmol - ALDRICH.
- Ácido nióbico (HY-340) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

3.1.2 – Gases utilizados:

- Hélio 99,99 % - Air Products;
- Hidrogênio 99,99 % - White Martins;
- Nitrogênio 99,99 % - IBG.
- Mistura CO (98,0 % mol/mol)/He (2 % mol/mol)- White Martins;
- Gás de síntese: mistura de hidrogênio (64,140 % mol/mol), monóxido de carbono (31,840 % mol/mol) e hélio (4,020 % mol/mol) - White Martins.
- Ar comprimido – compressor.

3.1.3 - Equipamentos:

- Cromatógrafo de gases - modelo GC-17A - Shimadzu.
- Auto-Injetor - modelo AOC-20i - Shimadzu.
- Interface cromatógrafo/microcomputador - CBM-102 - Shimadzu.
- Coluna capilar DB-1; comprimento 60 m, diâmetro 0,25 mm, filme 0,25 μm - J&W Scientific.
- Coluna Empacotada com comprimento 6 m e diâmetro 1,8 in - Hayesep D.
- Reator leito de lama de aço inoxidável com volume de 500 mL - Autoclave Engineers.
- Reator de vidro pyrex, com um diâmetro externo de 2,5 cm e comprimento de 20 cm, provido de uma placa de vidro sinterizado com 4 mm de espessura.
- MFC, controlador de fluxo mássico - Brooks Instruments.
- Transformador e variador de voltagem - STF.
- Espectrômetro de massa - modelo *QMS 422- Balzers*.
- *Mastersizer* – Equipamento utilizado para fazer distribuição granulométrica.
- Estufa.
- Forno de cerâmica.
- Forno de vidro.
- Programadores de temperatura - Therma.
- Aparelho para medida de área específica - modelo Quantasorb Jr - Quantachrome.
- Termopares tipo K.

3.2 - Preparação de Catalisadores

3.2.1 – Preparação do suporte

O suporte utilizado para a preparação dos catalisadores foi o óxido de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtido pela calcinação do ácido nióbico, HY-340. A calcinação foi realizada em mufla, aumentando a temperatura em 100 $^{\circ}\text{C}$ / h até a temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

O objetivo da calcinação é converter o ácido nióbbico em óxido de nióbio, garantindo que a estrutura deste não se alterasse durante as posteriores etapas de calcinação (400 °C) e redução dos catalisadores (500 °C).

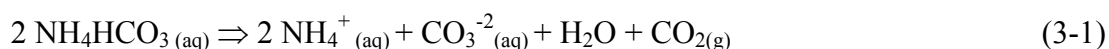
Após, foi feita a medida da área superficial pelo método BET.

3.2.2 - Método de precipitação

A técnica de preparo do catalisador foi a mesma utilizado por MACEDO (1984) e SOARES (1994) e consiste em adicionar lentamente um agente precipitante do precursor metálico sobre o suporte pré-tratado.

O precursor metálico utilizado para o preparo dos catalisadores foi o nitrato de cobalto hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e o agente precipitante foi o bicarbonato de amônio, NH_4HCO_3 , ambos da VETEC.

Assim ocorre a formação gradativa do íon CO_3^{-2} que depois de certo tempo formará o precipitado, de acordo com as seguintes equações:



Foram preparados catalisadores suportados em óxido de nióbio com 5, 10, 15 e 25 % em massa de Cobalto.

A Tabela 3.1 mostra a concentração das soluções aquosas de nitrato de cobalto e de bicarbonato de amônio utilizadas para preparar os respectivos catalisadores.

Tabela 3.1 - Concentrações das soluções aquosas de nitrato de cobalto e de bicarbonato de amônio utilizadas para a preparação dos catalisadores com diferentes concentrações de cobalto

Catalisador [%]	Concentração da solução $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [M]	Concentração da solução NH_4HCO_3 [M]
5	0,23	0,36
10	0,46	0,72
15	0,69	1,08
25	1,15	1,80

Em um béquer foi adicionado 4 mL da solução de nitrato de cobalto por grama de óxido de nióbio. A suspensão foi mantida sob agitação e a temperatura 50 °C, esta temperatura foi utilizada para não haver volatilização do agente precipitante (SOARES, 1994).

Com o auxílio de uma bureta foi adicionada, gota a gota, uma solução de bicarbonato de amônio, com um excesso, para garantir a precipitação completa do cobalto (SOARES, 1994).

Após a precipitação, o catalisador foi filtrado, a vácuo, e seco, a 120 °C, na estufa, durante uma noite, sendo então calcinado, na mufla do Laboratório de Catálise da FEQ-UFU, a 400 °C por 4 horas. Os catalisadores preparados foram peneirados em uma peneira com abertura de 45 µm (200 Tyler/mesh).

3.3 - Caracterização dos Catalisadores

3.3.1 - Absorção atômica

O método de espectrofotometria de absorção atômica foi usado para a determinação do teor metálico de cobalto nos catalisadores. A análise foi realizada no espectrômetro de absorção atômica AA-500, do Laboratório de Química Analítica do IQ-UFU, mediante a solubilização dos catalisadores.

3.3.1.1 - Solubilização dos catalisadores

Em 0,1g de catalisador adicionou 0,5 mL de água régia e 4 mL de HF, aqueceu em banho-maria até sua completa dissolução (SILVA, 1992).

3.3.1.2 - Diluição

Foram feitas duas diluições consecutivas, primeiramente diluiu-se a solução aberta em 100 mL de água deionizada e a segunda foi 1 mL da primeira em 50 mL de água deionizada.

3.3.1.3 - Análise

No espectrômetro de absorção atômica, utilizando a lâmpada apropriada para detecção de íons cobalto, foi feita a curva de calibração utilizando soluções padrões de cobalto com concentrações de 2,5, 5,0, 7,5, e 9,0 µg/mL. Em seguida, foi feita a medida da concentração de cobalto das amostras preparadas. As condições de análise de absorção atômica estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições de análise para espectrômetro de absorção atômica

Parâmetro de Análise	Co
Chama	Ar/acetileno
Corrente de lâmpada (mA)	5,0
Comprimento de onda (nm)	240,7
Fenda (mm)	0,2

3.3.2 – Medida de Área Superficial – Método de BET

A textura do catalisador sólido é extremamente importante para a atividade e seletividade catalítica. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, bem como a quantidade destes. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica (RODELLA, 2001).

Uma das maneiras mais simples de determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL, 1982).

Conhecendo a área S ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela seguinte equação:

$$S_w = \frac{V_m SN}{M} \quad (3-3)$$

Na qual N é número de Avogrado e M o volume molecular do gás.

Entre os modelos descritos pela literatura para descrever os fenômenos de adsorção, o maior destaque é para o tratamento considerado por Braunauer, Emmet e Teller (BET) para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3-4)$$

Na qual V é o volume de gás adsorvido à pressão P , P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (3-5)$$

Onde E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E_2 é o calor de liquefação do gás adsorvente, R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura em Kelvin.

A equação de BET é válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35, pois a equação despreza as heterogeneidades na superfície dos sólidos. Neste domínio de pressão, a variação linear de $P/[V(P_0 - P)]$ em função de (P_0/P) permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (3-6)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (3-7)$$

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se:

$$S_{BET} (m^2 / g) = 4,35.V_m \quad (3-8)$$

As medidas foram realizadas no equipamento *Quantasorb Jr.* da *Quantachrome*, do Laboratório de Catálise da FEQ-UFU, que possui um detector de condutividade térmica e um controlador de pressão parcial de gases. Variou-se a pressão parcial de nitrogênio em fluxo de hélio em 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,25.

As amostras foram pré-tratadas a 180 °C por uma noite com fluxo de 25 mL/min de nitrogênio. E os cálculos foram feitos uma planilha eletrônica utilizando a Equação de BET.

3.3.3 – Análise Granulométrica

As análises granulométricas do ácido nióbbico calcinado a 500 °C / 5 h (Nb_2O_5) e do catalisador peneirado com maior concentração de cobalto, ou seja, o catalisador com 25 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, foram realizadas, em solução aquosa, à temperatura ambiente, no equipamento *Mastersize*, do laboratório de sistemas particulados da FEQ-UFU.

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

Como objetivo de estimar a dispersão de cobalto nos catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ fez-se a dessorção de CO à temperatura programada (DTP-CO). Esta técnica consiste em ativar 1 g do catalisador pela redução com H_2 puro, limpeza com He, quimissorção do CO e nova limpeza do catalisador com He.

A dessorção foi efetuada pelo aquecimento do catalisador a uma taxa de 10 °C / min até 500 °C, utilizando He como gás inerte de arraste a uma vazão de 50 mL/min. A descrição do procedimento utilizado para fazer a medida de DTP-CO está na Figura 3.1. O gás efluente do reator foi analisado por um espectrômetro de massas, onde foram monitorados os sinais das massas (m/e) 2, 4, 15, 18, 26, 27, 28, 29, 30, 40, 42, 43, 44, 56 e 58.

A dispersão foi calculada considerando $\text{CO/Co}_{(s)} = 1:1$. A Equação 3-9 mostra o cálculo da dispersão, onde CO_{ads} é a quantidade de CO adsorvido pelo catalisador e %Co corresponde a porcentagem de cobalto real obtido pela técnica de absorção atômica.

$$\% \text{Dispersão} = \frac{\text{CO}_{\text{ads}}}{\% \text{Co}} \cdot 100 \quad (3-9)$$

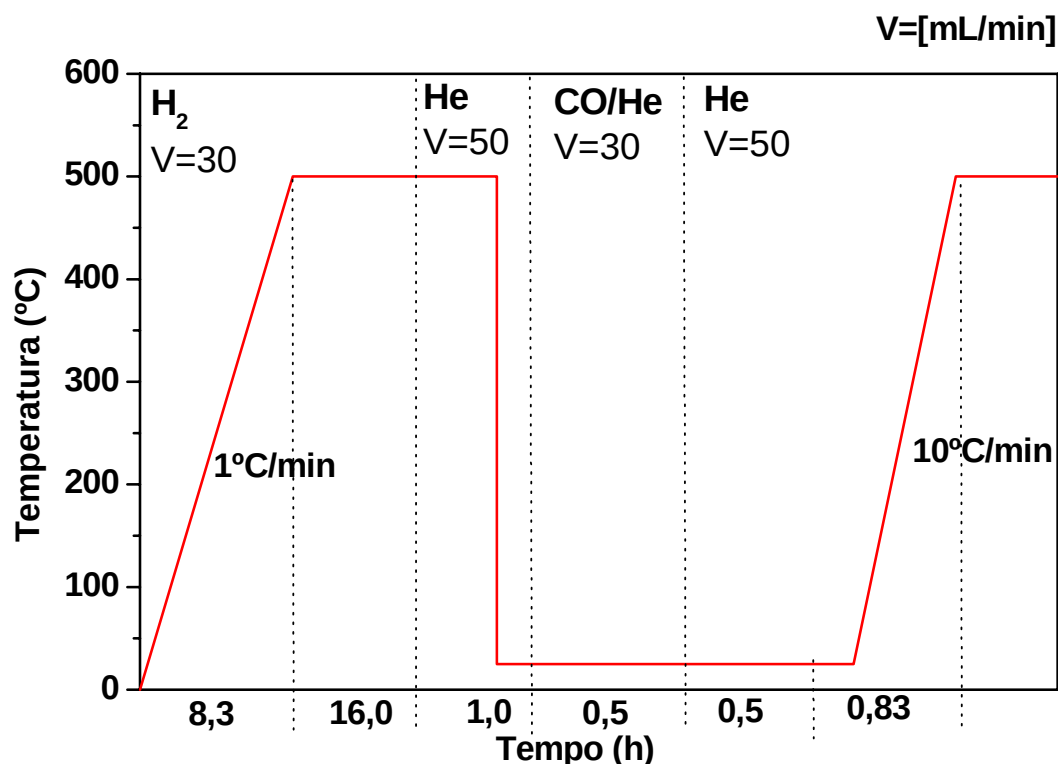


Figura 3.1 – Esquema do procedimento para DTP-CO.

3.4 - Testes Catalíticos – A Síntese de Fischer-Tropsch

Os testes catalíticos da Síntese de Fischer-Tropsch foram realizados no Laboratório de Catálise da FEQ-UFU, em um reator de leito de lama agitado, com a finalidade de verificar a atividade e a seletividade dos catalisadores com diferentes teores de Co/Nb₂O₅ frente à variação das condições operacionais.

3.4.1 - Descrição do sistema utilizado para a SFT

O reator de leito de lama utilizado para a Síntese de Fischer-Tropsch era de aço inoxidável, com volume de 500 mL, equipado com chicanas e hélices para a agitação, possuía uma camisa de aquecimento, um manômetro e um termopar localizado no seio da mistura. Fazia parte do sistema, uma torre de controle com um indicador/controlador de

temperatura da mistura, um indicador/controlador de temperatura da camisa de aquecimento, um indicador de pressão do reator, um controle de rotação da hélice de agitação e um indicador dessa rotação. A Figura 3.2 mostra o reator leito de lama com a camisa de aquecimento e torre de controle.



Figura 3.2 – Reator leito de lama com a camisa de aquecimento e torre de controle.

O sistema utilizado para a SFT era constituído basicamente por um reator de aço inoxidável acoplado a um cromatógrafo de gases e este a um micro computador. Para melhor compreensão do sistema, a Figura 3.3 mostra o esquema da unidade.

Ao reator leito de lama foi conectado, mediante um tubo flexível, um reator de leito fixo no qual se realizou a redução dos catalisadores. O reator de leito fixo era de vidro pyrex, com um diâmetro externo de 2,5 cm e comprimento de 20 cm, provido de uma placa de vidro sinterizado com 4 mm de espessura, para sustentação da massa catalítica. O aquecimento deste reator foi promovido por um forno de vidro conectado a um indicador/programador linear de temperatura.

Entre o reator leito de lama e o cromatógrafo haviam dois condensadores, um que trabalhava com alta pressão e temperatura e outro de vidro pyrex imerso em um banho de gelo

com etanol. A finalidade destes condensadores era impedir que hidrocarbonetos com grandes massas moleculares chegassem ao cromatógrafo.

A tubulação utilizada na unidade era de aço inoxidável com diâmetro externo de 1/8 in. A linha era aquecida a 230 °C desde a saída dos gases do controlador de fluxo mássico (MFC) até a entrada do cromatógrafo. O aquecimento da linha foi feito por uma resistência, recoberta por um tecido isolante térmico, ligada em um Variac. Cinco termopares foram distribuídos ao longo da linha e conectados a um indicador de temperatura. Havia um termopar no “T” de by-pass após o reator (235 °C), um no condensador com pressão (88 °C), um na válvula reguladora de pressão/vazão (115 °C), um no injetor do cromatógrafo (155 °C) e um no forno da válvula de injeção (192 °C).

A análise do efluente do reator foi realizada em um cromatógrafo de gases da marca *Shimadzu* modelo GC-17A ATF versão 3, com dois detectores: o TCD – Detector de Condutividade Térmica e o FID – Detector de Ionização de Chama. O TCD utilizava o hidrogênio como gás de referência para a quantificação de hélio ou o hélio como gás de referência para a quantificação de hidrogênio. Em ambos os casos, a pressão utilizada foi de 75 kPa. Para o FID, a pressão de hélio, hidrogênio, e ar foram de 80, 55 e 40 kPa, respectivamente.

Foram utilizadas duas colunas cromatográficas: uma empacotada e uma capilar. A coluna empacotada era da marca *Haye Sep*, modelo D 80/100, com 6 m de comprimento e 1,8 in de diâmetro, utilizada na separação de produtos leves. A coluna capilar era da *J&W Scientific*, modelo DB-1, de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, utilizada na separação dos produtos pesados.

O cromatógrafo possuía um sistema de auto-injeção de líquidos, que foi utilizado para fazer a análise da lama após a reação.

Ao cromatógrafo foi conectado um micro computador interfaceado por um módulo de comunicação, da marca *Shimadzu* modelo CBM-102.

Os métodos utilizados pelo cromatógrafo durante as análises serão descritos posteriormente.

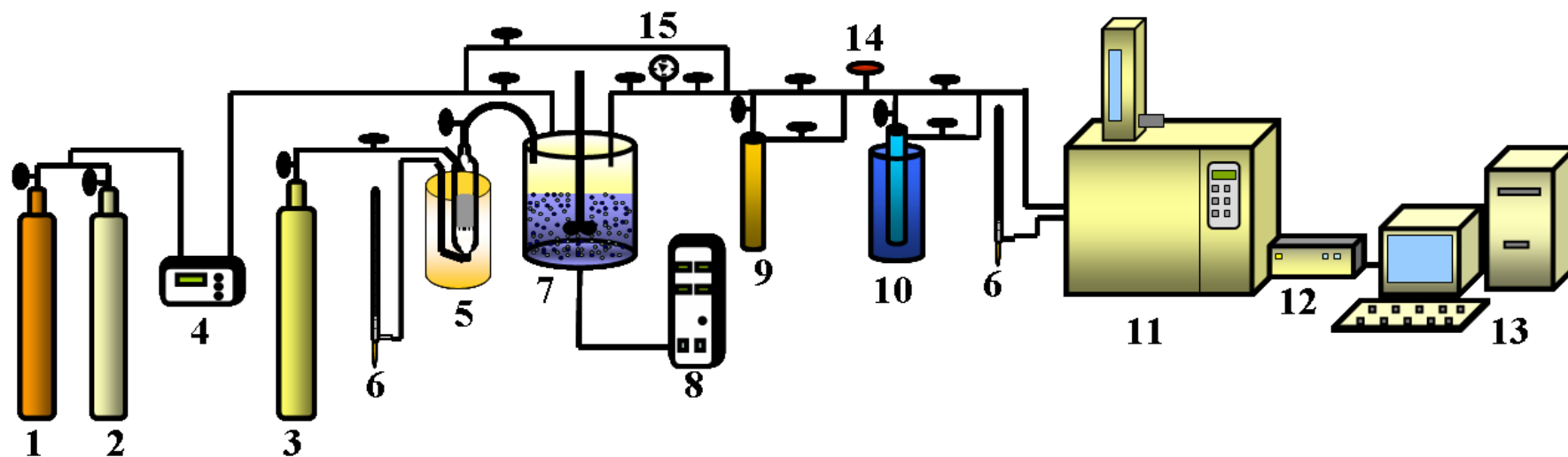


Figura 3.3 – Esquema da Unidade de Síntese de Fischer-Tropsch.

Os componentes da Unidade são identificados abaixo:

- | | |
|--|------------------------------------|
| 1 - Cilindro de hélio | 9 - Condensador com pressão |
| 2 - Cilindro de gás de síntese | 10 - Condensador com gelo |
| 3 - Cilindro de hidrogênio ultra-puro | 11 - Cromatógrafo de gases (GC) |
| 4 - Controlador de fluxo mássico (MFC) | 12 - Interface CBM-102 |
| 5 - Reator de leito fixo com forno | 13 - Microcomputador |
| 6 - Medidor de fluxo gasoso do tipo bolhômetro | 14 - Válvula reguladora de pressão |
| 7 - Reator leito de lama com agitador | 15 - Manômetro |
| 8 - Torre indicadora/controladora de temperatura, pressão e agitação | |

3.4.2 - Procedimentos Experimentais dos Testes Catalíticos

A seguir, estão descritos os procedimentos experimentais utilizados para a realização da SFT no reator leito de lama.

3.4.2.1 – Ativação do catalisador – Redução

No reator de leito fixo, anexo ao reator de leito de lama, realizou-se a redução ex-situ de 15 gramas de catalisador a 500 °C por 16 horas, utilizando uma rampa de temperatura de 1 °C / min, com fluxo de gás hidrogênio de 150 mL/min. Esta temperatura de redução foi utilizada por favorecer o efeito SMSI (forte interação metal suporte). A seguir, resfriou-se o catalisador à temperatura ambiente mantendo o fluxo de hidrogênio. A Figura 3.4 mostra o esquema simplificado da redução do catalisador.

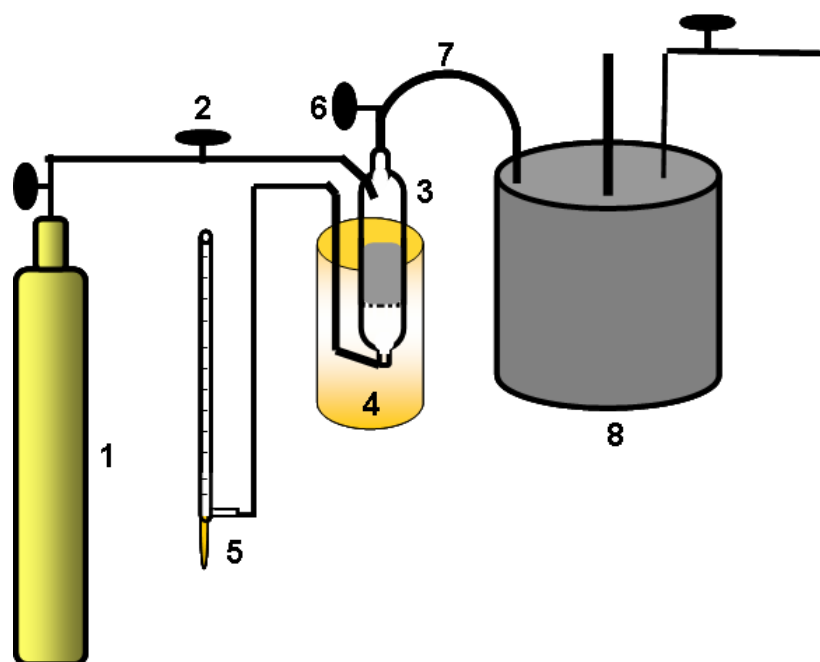


Figura 3.4 – Esquema dos equipamentos utilizados para redução e transferência do catalisador do reator leito fixo para o reator leito de lama.

Onde:

1 – Cilindro de hidrogênio
2 – Válvula micrométrica

3 – Reator leito fixo com catalisador
4 – Forno

- | | |
|---|--------------------------|
| 5 – Medidor de fluxo gasoso do tipo
bolhometro | 7 – Tubo flexível |
| 6 – Válvula abre/fecha | 8 – Reator leito de lama |

3.4.2.2 – Preparação do reator de leito de lama

Colocou-se 150 gramas de solvente (Octacosano – $C_{28}H_{58}$ ou Squalane $C_{30}H_{62}$) no reator leito de lama. No caso do solvente octacosano, que é sólido à temperatura ambiente, aqueceu-o o reator até 65 °C para fundi-lo. Em seguida vedou-o, parafusando-o em sua cobertura.

3.4.2.3 – Remoção do oxigênio do sistema

Com o reator leito de lama e os condensadores em by-pass iniciou-se a passagem de gás hélio a uma vazão aproximada de 200 mL/min. Após, forçou-se a passagem do gás pelo reator e pelos condensadores. O gás efluente foi analisado pelo cromatógrafo utilizando o TCD, com hidrogênio como o gás de referência e a coluna empacotada. Acompanhou-se a diminuição do pico de oxigênio, até este desaparecer. O método cromatográfico utilizado para remoção do oxigênio do sistema encontra-se no Anexo A (1.1).

3.4.2.4 – Transferência do catalisador

Isolou-se o reator leito de lama fechando as válvulas de entrada e saída de gases. Transferiu-se o catalisador reduzido do reator leito fixo para o reator leito de lama através do tubo flexível.

3.4.2.5 – Pressurização do Sistema

Pressurizou-se o reator leito de lama com gás hélio a uma pressão abaixo da pressão final desejada. Com o reator isolado, iniciou-se o aquecimento do reator até a temperatura desejada.

Realizou-se a troca do hélio pelo gás de síntese, ajustando-se, pelo medidor de fluxo tipo bolhometro, a vazão em 117 mL/min, mantida pelo controlador de fluxo mássico.

Ajustou a pressão da linha e do condensador com pressão com gás de síntese através da válvula reguladora de pressão.

3.4.2.6 – Análise do Gás de Síntese

Analizou-se cromatograficamente, pela coluna empacotada, o gás de síntese e obteve a razão entre as áreas de He e CO, pelo TCD, com hidrogênio como gás de referência. O método cromatográfico utilizado para análise do gás de síntese encontra-se no Anexo A (1.2).

3.4.2.7 – Início da reação – Análise dos Hidrocarbonetos Leves

A reação iniciou-se pela passagem do gás de síntese no reator. Aguardou-se 30 minutos para iniciar as análises cromatográficas. As análises foram feitas a cada hora, durante 72 horas.

O gás efluente do reator passava pelos dois condensadores para reter hidrocarbonetos pesados, com mais de cinco carbonos. A coluna utilizada, nesta etapa, era a coluna empacotada, sendo que esta coluna não é adequada para separação de hidrocarbonetos pesados. Para melhor compreensão, a Figura 3.5 mostra o esquema simplificado da unidade durante esta etapa.

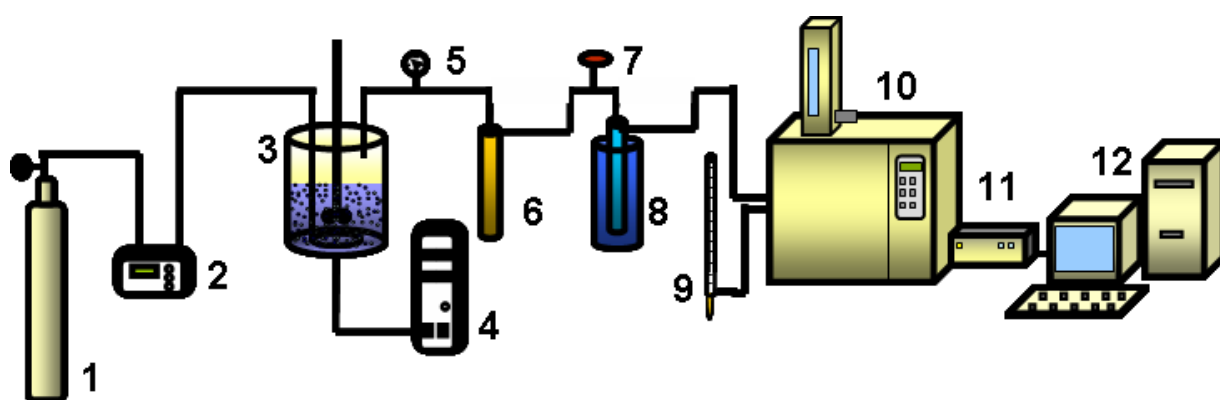


Figura 3.5 – Esquema simplificado dos equipamentos utilizados no início da reação e quantificação dos hidrocarbonetos leves produzidos.

Onde:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| 1 – Cilindro de gás de síntese | 3 – Reator |
| 2 – MFC, controlador de fluxo mássico | 4 – Torre de controle |

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 5 – Manômetro | 9 – Medidor de fluxo gasoso do tipo bolhometro |
| 6 – Condensador com pressão | 10 – Cromatógrafo |
| 7 – Válvula reguladora de pressão | 11 – CBM-102 |
| 8 – Condensador com gelo | 12 – Microcomputador |

Realizou-se esta análise cromatográfica utilizando a coluna empacotada e os detectores TCD e FID em série. O método cromatográfico utilizado para análise dos hidrocarbonetos leves encontra-se no Anexo A (1.3). Pelo TCD observaram-se os picos referentes ao He, CO, CH₄, CO₂ e de C₂ (hidrocarboneto com dois carbonos). Pelo FID observam-se os picos referentes a CH₄, C₂H₂, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄ (hidrocarbonetos com 4 carbonos) e C₅+ (hidrocarbonetos com 5 ou mais carbonos).

As metodologias de cálculo utilizadas para conversão de CO e seletividades estão descritas no item 3.4.3.

3.4.2.8 – Análise dos Hidrocarbonetos Pesados

Para realizar esta análise, interrompeu a passagem pelos condensadores, para que todo o efluente do reator fosse analisado cromatograficamente através de uma coluna capilar, DB-1, utilizando apenas o FID como detector. Assim, foi possível detectar picos referentes à C₃- (hidrocarbonetos com 3 ou menos carbonos) e de C₄ até C₂₄. O método cromatográfico utilizado para análise dos hidrocarbonetos pesados encontra-se no Anexo A (1.4).

3.4.2.9 – Análise de Hidrogênio

Com o gás efluente do reator passando pelos condensadores, o cromatógrafo com a coluna capilar e o TCD com He como gás de referência, realizou-se a análise do hidrogênio consumido pela reação. Com o reator em by-pass fez-se a análise do gás de síntese e obteve-se a razão entre as áreas de H₂ e de CO. Os métodos cromatográficos da análise de H₂ da reação e do H₂ do gás de síntese encontram-se no Anexo A (1.5).

3.4.2.10 – Final da Reação

Ao final da reação retirou-se a camisa de aquecimento, despressurizou o reator e a linha e recolheu-se amostras da lama e dos produtos condensado. A limpeza do reator foi com ciclohexano.

3.4.2.11 – Análise da lama

Utilizou-se o Auto-Injetor do cromatógrafo para analisar as lamas recolhidas, através da coluna capilar, utilizando o FID como detector. O método cromatográfico utilizado para análise da lama encontra-se no Anexo A (1.6).

Para as lamas do Squalane que permaneceram no estado líquido à temperatura ambiente, deixou-se o catalisador decantar e analisou-se 0,1 µL Para as lamas do Octacosano e do Squalane que solidificaram o seguinte procedimento foi adotado:

Dissolveu-se a lama em ciclohexano e filtrou-a em funil número 4 para retirar o catalisador. Deixou-se o ciclohexano evaporar da lama em placa de vidro aquecida a 60 °C. Esfriou-se até temperatura ambiente. Pesou-se 0,2 g da lama e solubilizando em 15 mL de ciclohexano. Analisou-se esta solução no cromatógrafo com o auxílio do Auto-Injetor.

Ainda foi feita a injeção das lamas puras de Squalane e Octacosano para verificar quais os hidrocarbonetos presentes nesta.

3.4.3 – Metodologia de Cálculo

A metodologia de cálculo mostrada, a seguir, foi utilizada para o cálculo da conversão de CO e da seletividade dos hidrocarbonetos.

3.4.3.1 – Cálculo das vazões molares

A vazão molar foi medida à temperatura e pressão ambiente com ajuda de um medidor de fluxo gasoso tipo bolhômetro e utilizando a Equação 3-10.

$$F_i = Q_{gas} \cdot Y_i \cdot \frac{P}{RT} \quad (3-10)$$

Na qual:

F_i = vazão molar do componente i na corrente gasosa

Q_{gas} = vazão volumétrica total da corrente gasosa

Y_i = fração molar do componente i na corrente gasosa

P = pressão (1 atm)

R = constante universal dos gases

T = temperatura ambiente (298 K)

3.4.3.2 – Cálculo da conversão de monóxido de carbono

Calculou-se a conversão de CO pela Equação 3-11.

$$\%conv.CO = \frac{Fco_{ent} - Fco_{sai}}{Fco_{ent}} * 100 \quad (3-11)$$

Na qual:

$\% conv.CO$ = % de conversão de CO

Fco_{ent} , Fco_{sai} = vazão molar de CO na corrente gasosa que entra e que sai do reator, respectivamente.

Aplicando-se a Equação 3-10 para os componentes gasosos He e CO na corrente de saída e dividindo-se uma pela outra, tem-se:

$$\frac{Fco_{sai}}{FHe_{sai}} = \frac{Yco_{sai}}{YHe_{sai}} \quad (3-12)$$

Sabe-se que $FHe_{sai} = FHe_{ent}$, pois o He é usado como gás de referência, pode-se calcular então o Fco_{sai} da seguinte forma:

$$Fco_{sai} = FHe_{ent} \frac{Yco_{sai}}{YHe_{sai}} \quad (3-13)$$

Substituindo-se a Equação 3-13 na Equação 3-11, tem-se a Equação 3-14:

$$\%conv.CO = \left(1 - \frac{X1_{sai}}{X1_{ent}} \right) * 100 \quad (3-14)$$

Na qual:

$X1_{entra}$ e $X1_{sai}$ são respectivamente as razões entre as frações molares de CO e He nas correntes gasosas de entrada e saída.

Ou seja,

$$\%conv.CO = \left(1 - \frac{(y_{CO} / y_{He})_{sai}}{(y_{CO} / y_{He})_{ent}} \right) * 100 = \left(1 - \frac{(A_{CO} / A_{He})_{sai}}{(A_{CO} / A_{He})_{ent}} \right) * 100 \quad (3-15)$$

3.4.3.3 – Cálculo da seletividade para CH₄ e CO₂ pelo TCD

$$SC_1 = \frac{FC_1}{Fco_{ent} - Fco_{sai}} * 100 \quad (3-16)$$

Na qual:

SC_1 é a seletividade de metano formado em base molar.

Por analogia com a Equação 3-13 o FC_1 pode ser calculado a partir da seguinte expressão:

$$FC_1 = FHe_{ent} \frac{yC1_{sai}}{yHe_{sai}} \quad (3-17)$$

Substituindo a Equação 3-17 na Equação 3-16 tem-se a Equação 3-18:

$$SC1 = \frac{yC1_{sai}}{yHe_{sai}} \left(\frac{1}{X1_{ent} - X1_{sai}} \right) * 100 \quad (3-18)$$

Ou seja:

$$SC1 = \left(\frac{A_{C1}}{A_{He}} \right)_{sai} * f_{C1} * \left(\frac{1}{(A_{CO} / A_{He})_{entra} - (A_{CO} / A_{He})_{sai}} \right) * 100 \quad (3-19)$$

Onde f_{C1} é o fator de resposta para metano em relação ao hélio. A tabela com os fatores resposta para dos compostos encontra-se no Anexo B.

Fazendo-se uma analogia com Equação 3-19, para CO_2 , tem-se a Equação 3-20:

$$S_{CO_2} = \left(\frac{A_{CO_2}}{A_{He}} \right)_{sai} * f_{CO_2} * \left(\frac{1}{(A_{CO} / A_{He})_{entra} - (A_{CO} / A_{He})_{sai}} \right) * 100 \quad (3-20)$$

3.4.3.4 – Cálculo das seletividades para C2, C3, C4 e C5+ pelo FID.

Embora detectados hidrocarbonetos nas faixas C1 até C6 nas análises pelo FID, apenas frações C1 até C4 foram utilizadas a fim de facilitar a comparação com dados de literatura. As frações C5 e C6 forma incluídas na S_{C5+} .

Conhecendo-se as $SC1$ e SCO_2 , calculadas através das TCD, podem-se determinar as seletividades dos hidrocarbonetos nas faixas C2 até C4 pelo FID da seguinte forma:

$$SC_N = \frac{nFC_n}{FCO_{ent} - FCO_{sai}} 100 = \frac{n.y_{C_n}}{y_{C_1}} SC_1 \quad (3-21)$$

Na qual:

C_N = hidrocarboneto com n átomos de carbono (N=1 até 4)

Ou seja,

$$SC_N = N * \left(\frac{A_{CN}}{A_{C1}} \right)_{sai} * f_{CN} * SC1 \quad (3-22)$$

As seletividades dos hidrocarbonetos com mais do que 5 átomos de carbono são agrupadas e calculadas da seguinte forma:

$$S_{C5+} = 100 - S_{CO_2} - \sum_{n=1}^4 (S_{Cn}) \quad (3-23)$$

3.4.3.5 – Cálculo do α – Modelo de Distribuição ASF

Calculou-se a probabilidade de crescimento de cadeia (α), para a mistura gasosa e para a lama, através das frações mássicas experimentais, pelo modelo de distribuição de produtos de ASF dado pela Equação 3-24:

$$\ln(m_n) = \ln(1 - \alpha) + (n - 1) \ln(\alpha) \quad (3-24)$$

3.4.3.6 – Cálculo do ΔG das reações envolvidas na SFT

As propriedades padrões da reação variam com a temperatura, assim, foi calculada a Energia de Gibbs (ΔG°) para as reações envolvidas na SFT. A Equação 3-25 foi utilizada para este cálculo na faixa de temperatura dos testes catalíticos (200 a 300 °C) e pressão de 1 bar (SMITH, 2000).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_0 - \frac{T}{T_0} (\Delta H^\circ_0 - \Delta G^\circ_0) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (3-25)$$

Na qual: ΔG° e ΔG°_0 são a Energia de Gibbs de reação padrão na temperatura T e na temperatura de referência, respectivamente. ΔH°_0 é o calor de reação na temperatura de referência T_0 . C_p° é capacidade calorífica padrão de reação. Sendo que os valores de ΔG°_0 , ΔH°_0 e $C_p^\circ_0$ são constantes tabeladas (REID, 1996).

3.4.4 – Testes Catalíticos – Catalisadores e Condições de Reação

Foram testados, no reator leitos de lama, catalisadores de Co/Nb₂O₅ com diferentes porcentagens de cobalto. Variaram-se as condições operacionais de reação: temperatura e pressão e ainda variou-se à composição do gás de síntese (H₂/CO). Em todos os testes catalíticos foram verificadas a conversão de CO, as seletividades para a produção de hidrocarbonetos leves, a seletividade para produção de hidrocarbonetos pesados, e a seletividade para a produção de CO₂. Foram calculadas a distribuições ASF e as probabilidades de crescimento de cadeia, o α .

A seguir, são relatadas as condições operacionais e os catalisadores utilizados para os testes catalíticos. Ressaltando-se que o GHSV utilizado para todos os testes catalíticos foi de 600 h^{-1} . O cálculo do GHSV encontra-se no Anexo C.

3.4.4.1 – Efeito do teor de cobalto no catalisador

Realizaram-se testes catalíticos variando-se a porcentagem de cobalto nos catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$. Para esta avaliação manteve-se constantes a temperatura em 220°C , a pressão em 20 bar e utilizando o gás de síntese de razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$. A Tabela 3.3 mostra as condições operacionais utilizadas para a avaliação do efeito do teor de cobalto no catalisador.

3.4.4.2 – Efeito da temperatura

Para esta avaliação utilizou-se o catalisador 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, com a pressão de reação de 20 bar e o gás de síntese de razão H_2/CO igual a 2. A Tabela 3.4 mostra as condições operacionais dos testes catalíticos para avaliação do efeito da temperatura.

3.4.4.3 – Efeito da pressão

Para avaliação do efeito da pressão utilizou-se o catalisador com 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, o gás de síntese de razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ e manteve-se constantes a temperatura em 275°C . As pressões utilizadas nos testes foram de 20 bar e de 10 bar. Ambos os testes catalíticos foram realizados em duplicatas, para avaliar a reprodutibilidade dos resultados. A Tabela 3.5 mostra as condições operacionais para a avaliação do efeito da pressão.

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

Na avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese utilizou-se o catalisador com 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ manteve-se constantes a temperatura em 250°C e a pressão em 20 bar. Na Tabela 3.6 é mostrada a condição utilizada para a realização dos testes catalíticos para avaliação deste efeito.

3.4.4.5 – Teste em Branco

Foi realizado um teste em branco, ou seja, sem a presença do catalisador. Iniciou-se o teste com a temperatura 220 °C e pressão de 20 bar. Posteriormente aumentou a temperatura do reator para 250, 275 e 300 °C, por um período de 30 horas em cada temperatura.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ NA SÍNTESE DE
FISCHER-TROPSCH EM REATOR DE LEITO DE LAMA AGITADO**

Uberlândia

2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Avaliação de catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ na Síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado

Demian Patrick Fabiano

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

F118a Fabiano, Demian Patrick, 1980-
Avaliação de catalisadores de Co/Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado / Demian Patrick Fabiano. - 2006.
131f. : il.
Orientador: Ricardo Reis Soares.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Catálise heterogênea - Teses. 2. Catalisadores de metal - Teses. I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 544.47:544.344

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 09/08/2006.

APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
(PPG-EQ/Unicamp)

Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori
(PPG-EQ /UFU)

Aos meus pais Neiva e Inácio Fabiano, a minha tia Nilma Mendes e a minha amiga Ballu (Sandra Rocha) por todo o carinho, apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir a conclusão deste trabalho e pela força nos momentos difíceis.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, pela oportunidade de aprendizado e pelo incentivo no meu aprimoramento técnico-científico.

Ao amigo Marcos Nogueira Napolitano, por sua valiosa ajuda na conclusão deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Lucas Meza, Fabrício Callegari e Antônio Spigão, pela ajuda nos procedimentos experimentais.

Aos professores Moilton Ribeiro Franco Júnior e Carla Eponina Hori, pelas correções e as preciosas sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Catálise: Miriam Tokumoto, Andréia Furtado, Fabiano Almeida, Sandra Dantas, Janaína Escritori, Vanessa Mortola, José Sérgio, Ricardo Malagoni, Renata, Fábio e Alaine Cardoso.

Aos companheiros e amigos da turma mestrado: Ballu, Lucas Meili, Vanessa Mortola, Reimar Lourenço, Aderjane Lacerda, Danylo Oliveira e Poliana Brandão.

Aos amigos que muito me ajudaram direta ou indiretamente durante este período: Matthieu, Reginaldo, Janaína, Bernadete, Kátia, Emerson, João Bruno, Paulo, Hélio, Valquíria, Fabiana e Wélita. Em especial às amigas Cínthia Felício e Suzane Diniz.

Ao Jones, à família Paladino e aos amigos de Rio Preto.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

À CBMM, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, pelo financiamento deste projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	IX
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XII
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 – HISTÓRICO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	5
2.2 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS	11
2.3 – A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....	13
2.3.1 – <i>Mecanismos</i>	13
2.3.1.1 – Mecanismo de Carbeno	14
2.3.1.2 – Mecanismo de Hidroxicarbeno.....	16
2.3.1.3 – Mecanismo de Inserção de CO	16
2.3.1.4 – Mecanismo para a SFT em Catalisadores de Cobalto	18
2.3.2 – <i>Distribuição ASF</i>	20
2.3.2.1 – <i>Desvios da distribuição ASF</i>	21
2.3.3 – <i>Catalisadores</i>	25
2.3.4 – <i>Catalisadores de Cobalto – Estudo das Condições de Operação da SFT</i>	26
MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 - MATÉRIA-PRIMA E EQUIPAMENTOS	39
3.1.1 - <i>Reagentes para Preparação dos Catalisadores:</i>	39
3.1.2 – <i>Gases utilizados:</i>	39
3.1.3 - <i>Equipamentos:</i>	40
3.2 - PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	40
3.2.1 – <i>Preparação do suporte</i>	40
3.2.2 - <i>Método de precipitação</i>	41

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	42
3.3.1 - Absorção atômica.....	42
3.3.1.1 - Solubilização dos catalisadores.....	42
3.3.1.2 - Diluição	42
3.3.1.3 - Análise.....	43
3.3.2 – Medida de Área Superficial – Método de BET.....	43
3.3.3 – Análise Granulométrica	45
3.3.4 – Dessorção de monóxido de carbono à temperatura programada (DTP-CO)	45
3.4 - TESTES CATALÍTICOS – A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....	46
3.4.1 - Descrição do sistema utilizado para a SFT.....	46
3.4.2 - Procedimentos Experimentais dos Testes Catalíticos.....	50
3.4.2.1 – Ativação do catalisador – Redução	50
3.4.2.2 – Preparação do reator de leito de lama.....	51
3.4.2.3 – Remoção do oxigênio do sistema	51
3.4.2.4 – Transferência do catalisador	51
3.4.2.5 – Pressurização do Sistema	51
3.4.2.6 – Análise do Gás de Síntese	52
3.4.2.7 – Início da reação – Análise dos Hidrocarbonetos Leves.....	52
3.4.2.8 – Análise dos Hidrocarbonetos Pesados.....	53
3.4.2.9 – Análise de Hidrogênio	53
3.4.2.10 – Final da Reação	54
3.4.2.11 – Análise da lama	54
3.4.3 – Metodologia de Cálculo	54
3.4.3.1 – Cálculo das vazões molares.....	54
3.4.3.2 – Cálculo da conversão de monóxido de carbono	55
3.4.3.3 – Cálculo da seletividade para CH ₄ e CO ₂ pelo TCD.....	56
3.4.3.4 – Cálculo das seletividades para C ₂ , C ₃ , C ₄ e C ₅ + pelo FID.....	57
3.4.3.5 – Cálculo do α – Modelo de Distribuição ASF	58
3.4.3.6 – Cálculo do ΔG das reações envolvidas na SFT	58
3.4.4 – Testes Catalíticos – Catalisadores e Condições de Reação.....	58
3.4.4.1 – Efeito do teor de cobalto no catalisador	59
3.4.4.2 – Efeito da temperatura	59
3.4.4.3 – Efeito da pressão.....	59
3.4.4.4 – Efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese	59

3.4.4.5 – Teste em Branco	60
RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	61
4.1.1 - Absorção atômica.....	61
4.1.2 – Medida de Área Superficial – Método de BET.....	61
4.1.3 – Análise granulométrica	62
4.1.4 - Dessorção de monóxido de carbono à temperatura programada (DTP-CO)	64
4.2 – TESTES CATALÍTICOS	69
4.2.1 – Teste em branco.....	69
4.2.2 – Efeito do teor de cobalto	69
4.2.3 – Efeito da temperatura.....	76
4.2.4 – Efeito da pressão	84
4.2.5 – Efeito da razão H_2/CO do gás de síntese	88
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	93
5.1 - CONCLUSÕES.....	93
5.2 – SUGESTÕES.....	94
ANEXOS	95
1 – ANEXO A – MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	95
1.1 – Método de Análise de Oxigênio.....	95
Programação do forno	95
1.2 – Método de Análise de Gás de Síntese (He e CO)	95
Programação do forno	96
1.3 – Método de Análise dos Produtos Leves.....	96
Programação do forno	97
1.4 – Método de Análise dos Produtos Pesados.....	97
Programação do forno	98
1.5 – Método de Análise de H_2	98
Programação do forno	99
1.6 – Método de Auto-Injeção de Líquidos	99
Programação do forno	100
2 – ANEXO B – CÁLCULO DO FATOR RESPOSTA	101
4.1 – TCD	101

4.2 – FID	102
3 – ANEXO C – CÁLCULO DO GHSV	104
4 – ANEXO D – EAA – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA COBALTO.....	105
5 – ANEXO E – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	106
5.1 – Ácido nióbico calcinado a 500 °C por 5 horas	106
5.2 – Catalisador de 25 % Cobalto suportado em nióbia.....	107
6 – ANEXO F – CROMATOGRAMAS.....	108
6.1 – CROMATOGRAMA DA LAMA - ANALISADO PELO FID	108
6.2 – CROMATOGRAMA DOS PRODUTOS GASOSOS - ANALISADO PELO FID.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema da transformação de biomassa em gás de síntese (MESHCHERYAKOV e KIRILLOV, 2002).....	12
Figura 2.2 - Mecanismo de Carbeno para a SFT.....	15
Figura 2.3 - Mecanismo de Hidroxicarbeno para a SFT.	17
Figura 2.4 - Mecanismo de Inserção de CO para a SFT.	18
Figura 2.5 - Esquema das espécies superficiais na segregação da superfície do cobalto e as principais reações da SFT (SCHULZ, 2002).	19
Figura 2.6 - Seletividade para hidrocarbonetos como função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α ANDERSON (1956).	21
Figura 2.7 – Parâmetro α , de em função do tamanho da cadeia carbônica, n, para diferentes catalisadores (WOJCIECHOWSKI, 1988; SARUP e WOJCIECHOWSKI, 1988).	23
Figura 2.8 - Distribuição dos produtos da SFT para catalisador Co-ZrO ₂ -SiO ₂ em função da pressão parcial de hidrogênio (PATZLAFF et al., 2002).....	24
Figura 2.9 - Distribuição dos produtos da SFT para catalisador Co-ZrO ₂ -SiO ₂ em função da pressão parcial de CO (PATZLAFF et al, 2002).....	24
Figura 2.10 - Influência de elevação dos valores de parâmetros de reação sobre a seletividade (MACEDO, 1984).	26
Figura 2.11 - Conversão de CO a diferentes temperaturas com catalisadores “eggshell” de cobalto. P = 1,52 MPa, GHSV = 348 /h (PELUSO et al., 2001).....	27
Figura 2.12 - Distribuição ASF, para catalisadores “eggshell” de cobalto em diferentes temperaturas. P = 1,52 MPa, GHSV = 348 /h, H ₂ /CO = 2 (PELUSO et al., 2001).	28
Figura 2.13 - Distribuição ASF, para catalisadores “eggshell” de cobalto em diferentes pressões totais T = 221 °C, GHSV = 348 /h e H ₂ /CO = 2 (PELUSO et al., 2001).....	28
Figura 2.14 - Efeito da razão H ₂ /CO na distribuição dos produtos T = 230 °C, GHSV = 348/h e P = 1,52 MPa (PELUSO et al., 2001).....	29
Figura 2.15 - Efeito da temperatura - WHSV = 0,22/h; P = 2070 kPa; % de CO = 34,9; comprimento do leito = 0,56 m (EVERSON e MOULDER, 1993).....	30
Figura 2.16 - Efeito da temperatura - WHSV = 0,14/h; P = 2070 kPa; % de CO = 35,4; comprimento do leito = 0,95 m (EVERSON E MOULDER, 1993).	30
Figura 2.17 – Distribuição ASF para catalisador de Co/ γ -Al ₂ O ₃ (HOSSEINI et al., 2004)....	31

Figura 2.18 – Distribuição dos produtos em catalisadores 20 % Co/ γ -Al ₂ O ₃ (HOSSEINI et al., 2004).	31
Figura 2.19 – Conversão de CO a diferentes pressões com catalisador de cobalto (O'SHEA, 2005).	32
Figura 2.20 – Contribuição das variáveis de processo na SFT (HOSSEINI et al., 2005).	34
Figura 2.21 – Conversão de CO para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).	36
Figura 2.22 – Seletividade para CH ₄ para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).	37
Figura 2.23 – Seletividade para CO ₂ para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).	37
Figura 3.1 – Esquema do procedimento para DTP-CO.	46
Figura 3.2 – Reator leito de lama com a camisa de aquecimento e torre de controle.	47
Figura 3.3 – Esquema da Unidade de Síntese de Fischer-Tropsch.	49
Figura 3.4 – Esquema dos equipamentos utilizados para redução e transferência do catalisador do reator leito fixo para o reator leito de lama.	50
Figura 3.5 – Esquema simplificado dos equipamentos utilizados no início da reação e quantificação dos hidrocarbonetos leves produzidos.	52
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica para o Nb ₂ O ₅ não-peneirado.	63
Figura 4.2 – Distribuição granulométrica para o Catalisador com 25% Co/Nb ₂ O ₅	63
Figura 4.3 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 5 % Co/Nb ₂ O ₅	64
Figura 4.4 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 10 % Co/Nb ₂ O ₅	65
Figura 4.5 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 15 % Co/Nb ₂ O ₅	65
Figura 4.6 – Perfil do DTP-CO do catalisador com 25 % Co/Nb ₂ O ₅	66
Figura 4.7 – DTP-CO – Perfil da massa 28, CO, dos catalisadores x % Co/Nb ₂ O ₅	67
Figura 4.8 – DTP-CO – Perfil da massa 44, CO ₂ , dos catalisadores x %Co/Nb ₂ O ₅	67
Figura 4.9 – Teste em branco em diferentes temperaturas. Condições: 20 bar e H ₂ /CO = 2.	69
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.	70
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 H ₂ /CO = 2.	71
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 H ₂ /CO = 2.	71

Figura 4.13 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador. Condições da reação: 220 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	72
Figura 4.14 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 5 % Co/Nb ₂ O ₅ , a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.	74
Figura 4.15 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.	74
Figura 4.16 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 15 % Co/Nb ₂ O ₅ , a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.	75
Figura 4.17 – Distribuição ASF para os produtos gasosos e líquidos da SFT para a reação com o catalisador 25 % Co/Nb ₂ O ₅ , a 220 °C, 20 bar e gás de síntese de razão $H_2/CO = 2$.	75
Figura 4.18 – Conversão de CO na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.	77
Figura 4.19 – Seletividade para CH ₄ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.	77
Figura 4.20 – Seletividade para CO ₂ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.	78
Figura 4.21 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e $H_2/CO = 2$.	78
Figura 4.22 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 200 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	80
Figura 4.23 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 220 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	80
Figura 4.24 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 250 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	81
Figura 4.25 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 275 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	81
Figura 4.26 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da temperatura. Com o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ , 300 °C, 20 bar e $H_2/CO = 2$.	82
Figura 4.27 – Energia Gibbs para as reações de SFT	83
Figura 4.28 – Conversão de CO na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e $H_2/CO = 2$.	84
Figura 4.29 – Seletividade para CH ₄ na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e $H_2/CO = 2$.	85

Figura 4.30 – Seletividade para CO ₂ na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e H ₂ /CO = 2.....	85
Figura 4.31 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e H ₂ /CO = 2.....	86
Figura 4.32 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , 275 °C, 10 bar e H ₂ /CO = 2.	87
Figura 4.33 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , 275 °C, 20 bar e H ₂ /CO = 2.	87
Figura 4.34 – Conversão de CO na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	89
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/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	89
Figura 4.36 – Seletividade para CO ₂ na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	90
Figura 4.37 – Seletividade para C5+ na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Utilizando o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	90
Figura 4.38 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , 250 °C, 20 bar e H ₂ /CO=0,5	91
Figura 4.39 – Distribuição ASF na avaliação do efeito da razão H ₂ /CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , 250 °C, 20 bar e H ₂ /CO=2	92

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Influência da pressão na atividade e seletividade no catalisador de cobalto (O'SHEA, 2005).....	33
Tabela 2.2 - Condições de reação com base no método de planejamento experimental HOSSEINI et al. (2005).	34
Tabela 2.3 - Desempenho da reação com catalisador de Co-Ru/ γ -Al ₂ O ₃ em reator leito de lama (HOSSEINI et al., 2005).....	35
Tabela 2.4 – Composição dos hidrocarbonatos líquidos formados com catalisadores com diferentes concentrações de cobalto (MA et al., 2004).	38
Tabela 3.1 - Concentrações das soluções aquosas de nitrato de cobalto e de bicarbonato de amônio utilizadas para a preparação dos catalisadores com diferentes concentrações de cobalto	41
Tabela 3.2 - Condições de análise para espectrômetro de absorção atômica	43
Tabela 4.1 - Concentrações nominais, teóricas e reais de cobalto nos catalisadores de Co/Nb ₂ O ₅ [%].....	61
Os resultados da área superficial, em m ² /g, do suporte e dos catalisadores Co/Nb ₂ O ₅ , são mostrados na Tabela 4.2.	61
Tabela 4.2 - Área Superficial do suporte Nb ₂ O ₅ e dos catalisadores de Co/Nb ₂ O ₅	62
Tabela 4.3 – Análise granulométrica do suporte, Nb ₂ O ₅ , não peneirado e do catalisador 25 % Co/Nb ₂ O ₅	64
Tabela 4.4 – DTP-CO – Quantidade molar de CO desorvido e de CO ₂ formado.	68
Tabela 4.5 – Conversão de CO (X _{CO}), seletividade para metano (S _{CH₄}), seletividade para CO ₂ (S _{CO₂}) 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 ₂ O ₅ . Condições da reação: 220 °C, 20 bar e H ₂ /CO = 2.	72
Tabela 4.6 – Probabilidades de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito do teor de cobalto do catalisador.	76
Tabela 4.7 – Conversão de CO (X _{CO}), seletividade para metano (S _{CH₄}), seletividade para CO ₂ (S _{CO₂}) 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/Nb ₂ O ₅ , pressão 20 bar e H ₂ /CO = 2.	79
Tabela 4.8 - Probabilidade de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da temperatura.	82

Tabela 4.9 – 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 ($S_{C_{5+}}$) dos testes catalíticos para avaliação do efeito da pressão. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 275 °C e $H_2/CO = 2$	86
Tabela 4.10 – Probabilidades de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da pressão.	88
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 ($S_{C_{5+}}$) dos testes catalíticos para avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese. Com o catalisador 10 % Co/Nb ₂ O ₅ , temperatura de 250 °C e pressão de 20 bar.	91
Tabela 4.12 - Probabilidade de crescimento de cadeia, α , na avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese.	92

Resumo

Motivado pela busca de fontes alternativas de produção de combustíveis, a presente dissertação teve o objetivo de estudar a atividade e a seletividade de catalisadores de cobalto suportados em nióbia ($\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$) na reação de síntese de Fischer-Tropsch em reator leito de lama agitado. Foram avaliados o efeito do teor de cobalto no catalisador, o efeito da temperatura de reação, o efeito da pressão de operação e o efeito da carga de H_2 e CO do gás de síntese. Os catalisadores foram preparados pelo método de precipitação e caracterizados por espectroscopia de absorção atômica, medida de área superficial pelo método de BET, análise granulométrica e dessorção de CO a temperatura programada (DTP-CO). Os catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ apresentaram-se muito promissores na produção de combustíveis líquidos. O aumento da temperatura favoreceu o aumento da atividade dos catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$. O catalisador com 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, à temperatura de 250°C e pressão de 20 bar, obteve um máximo de produção de hidrocarbonetos pesados (73%) aliada a uma alta atividade ($X_{\text{CO}}=65\%$). A redução da pressão de operação de 20 para 10 bar provocou uma redução na atividade do catalisador, mas não influenciou na distribuição de produtos. A composição do gás de síntese influenciou na atividade e na seletividade, sendo que baixas razões H_2/CO resultam em uma alta seletividade a hidrocarbonetos pesados.

Palavras-chaves: Síntese de Fischer-Tropsch, reator leito de lama agitado, catalisador $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

Abstract

Motivated by the search of alternative sources of production of fuels, this dissertation had the objective of studying the activity and the selectivity of cobalt supported on niobium oxide ($\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$) for the synthesis reaction of Fischer-Tropsch in slurry reactor. The following variables were evaluated: cobalt loading, reaction temperature, reaction pressure and H_2/CO ratio of the syngas. The catalysts were prepared by the precipitation method and characterized by atomic absorption spectroscopy, BET surface area, particle size analysis and temperature programmed CO desorption (TPD-CO). The increase of temperature favored the increase of the activity of the catalyst. The catalyst $10\%\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, at 250°C and 20 bar, obtained a maximum of production of heavy hydrocarbons (73%) allied with a high activity ($X_{\text{CO}}=65\%$). The reduction of the pressure from 20 to 10 bar caused a reduction in the activity of the catalyst, but did not influenced the distribution of products. The composition of the syngas had great influence in the activity, selectivity, and lower H_2/CO ratio resulted on a high selectivity to heavy hydrocarbons.

Key words: Fischer-Tropsch Synthesis, slurry reactor, catalyst $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

CAPÍTULO 1

Introdução

Atualmente, há um aumento de interesse pela busca de fontes de alternativas de produção de combustíveis, estimulado, principalmente, pela elevação do preço do barril de petróleo e pela conscientização mundial dos efeitos poluidores dos combustíveis derivados de petróleo.

No Brasil, onde sistema de transporte é baseado em rodovias, existe em um grande consumo de óleo diesel. No entanto, o diesel produzido no país, além de insuficiente contém muito enxofre, cuja a queima é extremamente prejudicial ao meio ambiente. Há uma proposta mundial de redução dos teores de enxofre dos combustíveis para 5 ppm até 2007, mas o Brasil ainda está longe de atingir essa marca, pois o nível desse elemento no diesel brasileiro chega a 2000 ppm (CIÊNCIA HOJE, 2003).

O gás natural tem se mostrado como uma alternativa para a substituição do petróleo, atendendo tanto às necessidades energéticas e como às ambientais. A descoberta de novas reservas mundiais de gás natural cresceu a uma taxa maior que as de petróleo. Atualmente, as reservas mundiais de gás natural excedem 5.000 trilhões de pés cúbicos, mas em torno de 50 % destas reservas de gás natural estão localizadas em regiões remotas de difícil acesso, inviabilizando o transporte para os centros consumidores (FINK, 2004).

De origem fóssil, o gás natural é encontrado, abundantemente, em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. Constitui-se basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos leves, predominando de metano. Como, industrialmente, o gás natural não pode mais ser queimado, como se fazia antes, devido ao problema do aquecimento global resultante das emissões de CO₂, a opção é transportá-lo, o que exigiria grandes investimentos em gasodutos. Surge então a possibilidade de ser consumido no local da extração para produzir derivados sintéticos, o que diminuiria os custos das empresas, já que o transporte de combustíveis líquidos é mais barato.

Assim, uma alternativa seria a transformação do metano em combustíveis líquidos transportáveis, como a gasolina e o diesel, através das rotas de conversão química, mediadas pelo uso de catalisadores. A conversão do metano pode se dar de duas maneiras, a primeira pela rota direta, que envolve a oxidação parcial do metano, em uma única etapa. O inconveniente desta alternativa está na dificuldade em obter altas seletividades para os

produtos com altas conversões de metano. A segunda maneira seria a conversão indireta, na qual o metano é convertido em gás de síntese (mistura de H_2 e CO), posteriormente o gás de síntese é transformado em uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, a denomina Síntese de Fischer-Tropsch (DRY, 2002). Portanto, o processo GTL (do inglês, gas to liquid) representa uma alternativa para o aproveitamento destas reservas baratas de gás natural.

Além da utilização do gás natural para a produção de gás de síntese, outra rota está sendo estudada para este fim, ou seja, a produção do gás de síntese a partir de biomassa. Este novo processo consiste em gaseificar a biomassa e, posteriormente, converter seus produtos em hidrocarbonetos de alta massa molecular via síntese de Fischer-Tropsch, o processo chamado de BTL (do inglês, Biomass to Liquid). Alguns autores acreditam que a biomassa seja a fonte mais promissora de energia para a substituição dos combustíveis fósseis (ZWART e BOERRIGTER, 2005; HAMELINCK et al., 2004; JUN et al., 2004; MESHCHERYAKOV e KIRILLOV, 2002). No Brasil, a biomassa mais utilizada é a lenha, representando 40 % da produção energética primária. O bagaço de cana-de-açúcar, o pó de serra, os papéis e os papelões já utilizados, os galhos e as folhas decorrentes da poda de árvores são outros tipos de biomassa que podem ser utilizados neste processo.

Assim, a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é vista como opção para a produção de combustíveis limpos, já que as matérias-primas utilizadas (gás natural ou biomassa) e seus produtos são livres de metais pesados e compostos nitrogenados e sulfurados.

A tecnologia da SFT teve início na década de 1920 na Alemanha através experiências realizadas por Franz Fischer e de Hans Tropsch, com a finalidade de converter as grandes reservas de carvão do país em combustíveis líquidos como gasolina e diesel, a chamada síntese de óleo mineral. Neste período, Fischer e Tropsch realizaram diversos experimentos a altas pressões com gás de síntese na presença de catalisadores de ferro alcalinizado, cobalto e rutênio (MACEDO, 1984). A produção teve o auge durante a II Guerra Mundial, quando o governo nazista subsidiou fortemente a indústria de combustíveis sintéticos, com objetivo de suprir principalmente a necessidade de suas forças armadas (PINHEIRO, 2002).

Do ponto de vista comercial, o projeto de catalisadores para a SFT não avançou muito nos últimos anos, devido a limitações quantos a seletividade dos produtos, a eficiência térmica e à desativação (MENDES, 2000). Devido a isto, o desenvolvimento de novos catalisadores tem visado, o aumento da resistência à desativação; uma maior seletividade a

hidrocarbonetos de grande massa molecular e uma maior atividade nos processos que utilizam reatores de leito de lama.

Assim, vários estudos têm sido realizados para contornar as limitações apresentadas. Contudo, a complexidade do processo torna necessárias novas pesquisas e melhorias para que se alcance o potencial máximo da síntese de Fischer-Tropsch (VOSLOO, 2001).

Sabe-se que os metais do Grupo VIII da tabela periódica (Fe, Co, Ni e Ru) são comprovadamente ativos como catalisadores da síntese de Fischer-Tropsch, pois possuem orbitais d parcialmente ocupados e nas condições de reação podem ser convertidos pelo CO e H₂ a estados de oxidação mais baixos, principalmente metálicos ou carbético. Nesses estados eletrônicos, os metais cataliticamente ativos são capazes de interagir com o gás de síntese ou quimissorver os componentes do gás (BUESSEMEIER, 1976). O cobalto é o metal mais adequado para a SFT, pois promove maiores rendimentos, tem um tempo de vida mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro), possui atividade desprezível para reação de deslocamento de água e produz predominantemente alcanos lineares.

Sabe-se ainda que catalisadores de cobalto suportados em nióbia apresentam uma forte tendência para a formação de hidrocarbonetos saturados na faixa de gasolina (C₅-C₁₁) e a diesel (C₁₂-C₁₉) (MACEDO, 1984; SILVA, 1992; IGLESIA, 1997; MENDES, 2000 e CASTRO, 2004). Esta maior seletividade, dos catalisadores de suportados em nióbia, traz uma grande economia para as indústrias, pois torna desnecessária a etapa de hidrocrackeamento. Além disso, o Brasil possui cerca de 90 % das reservas mundiais de nióbio.

A aplicação industrial da reação de síntese Fischer-Tropsch tem sido, preferencialmente conduzidas, em reatores de leito de lama com borbulhamento de gás. BIARDI e BOLDI (1999) publicaram, um estudo sobre reatores catalíticos com três fases e concluíram que reatores de lama são mais adequados para a síntese de Fischer-Tropsch. Estes autores verificaram que reatores trifásicos promovem uma melhor mistura reacional evitando a formação de gradientes de temperatura dentro do reator, uma vez que altas temperaturas podem provocar a formação de coque, bloqueando o acesso aos sítios ativos, podendo ainda provocar a sinterização da fase ativa e/ou destruição da estrutura porosa do suporte, sendo estes danos permanentes.

Segundo MACEDO (1984) e VOSLOO (2001) pode-se fazer o controle da conversão e da distribuição de produtos da reação de SFT pela manipulação das condições de operação como, por exemplo, a temperatura, a pressão e a composição de gás de síntese.

Em vista disto, a presente dissertação teve os objetivos de avaliar o efeito do teor de cobalto em catalisadores de cobalto suportado em nióbia ($\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$) e a influência das condições de operação na atividade e seletividade da reação de Síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado. A temperatura, a pressão e a razão H_2/CO do gás de síntese alimentado no reator foram as condições operacionais estudadas. Para avaliar a influência da concentração de cobalto foram preparados, pelo método de precipitação, catalisadores com 5, 10 15 e 25 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$. As principais características destes catalisadores foram determinadas pelas técnicas de absorção atômica, medida de área superficial BET, análise granulométrica e, com o objetivo de estimar a dispersão do cobalto sobre a nióbia, foi feita dessorção de CO a temperatura programada.

A dissertação foi dividida em capítulos objetivando uma maior clareza dos tópicos. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica onde está um histórico sobre a tecnologia da Síntese de Fischer-Tropsch e estudos encontrados na literatura sobre esta tecnologia. O terceiro capítulo reúne a descrição de equipamentos e das metodologias experimentais empregadas. No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussões sobre as caracterizações e sobre a atividade e a seletividade obtidos no reator leito de lama para estes catalisadores. No último capítulo estão as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Histórico da síntese de Fischer-Tropsch

As principais experiências da aplicação da síntese de Fischer-Tropsch ocorreram em quatro países. Os trabalhos foram realizados inicialmente na Alemanha, país berço da criação desta tecnologia, seguindo-se a experiência norte-americana, liderada pelo interesse demonstrado pela Standard Oil. Paralelamente, na década de 1940, ocorreu uma experiência japonesa de produção de combustíveis sintéticos. E finalmente, a experiência sul-africana, centrada na criação da estatal Sasol na primeira metade da década de 1950, merecendo especial atenção na medida em que a empresa conseguiu permanecer no mercado até os dias de hoje, participando ativamente do ressurgimento e da retomada do interesse no processo FT.

A experiência alemã

As necessidades energéticas alemãs, até no início do século XX, eram plenamente supridas pelas suas abundantes reservas de carvão. O cenário começou a se modificar principalmente por dois motivos: em primeiro lugar devido ao aparecimento dos automóveis movidos a diesel ou gasolina, além dos navios que passaram a utilizar diesel ao invés de carvão como sua fonte de energia. E como segunda razão foi a industrialização, em pleno desenvolvimento, que demandava recursos energéticos mais eficientes que o carvão.

Para assegurar que a Alemanha não tivesse problemas com oferta de petróleo, cientistas dedicaram-se ao desenvolvimento de processos de conversão química que permitiram a obtenção de petróleo sintético, desenvolvendo processos de hidrogenação do carvão e da síntese de Fischer-Tropsch.

No ano de 1913, a BASF, patenteou um processo de redução catalítica do monóxido de carbono que produzia hidrocarbonetos como metano, álcoois e ácidos (PATENTE ALEMÃ 293, 787, Processo de produção de hidrocarbonetos e seus derivados, atribuído a BASF, concedido em 8 de março de 1913.). Mas a BASF nunca voltou sua atenção ao desenvolvimento desta patente devido à prioridade dada ao processo de produção da amônia e

de síntese de metanol no período da I Guerra Mundial. Enquanto isso, Franz Fischer começou a estudar no Kaiser-Wilhelm Institute for Coal Research (KWI) as possibilidades existentes em torno daquela patente, testando o processo de síntese em diversas situações de pressão e temperatura. Trabalhando conjuntamente com Hanz Tropsch, ele desenvolveu uma longa pesquisa em torno daquele processo, modificando a composição do gás utilizado na reação. Diferentemente da BASF, eles utilizaram uma mistura de H_2 e CO na razão de 2:1, que passou a ser chamado de gás de síntese. Por volta de 1925, utilizando catalisadores de cobalto em reatores tubulares a 300 °C e 1 atm, eles obtiveram hidrocarbonetos desde etano até parafinas sólidas. Em 1928, utilizando catalisadores de ferro-cobre, reduzindo a temperatura da reação para aproximadamente 190 °C à pressão atmosférica eles obtiveram apenas uma mistura de hidrocarbonetos gasosos (etano, propano e butano) e líquidos (octano, nonano e isononano).

Em 1932, foi construída uma pequena planta piloto em Mulheim, utilizando cinco reatores em série com catalisadores de níquel, manganês e alumínio, mas estes desativavam rapidamente (4-6 semanas), o que prejudicou o funcionamento da planta piloto.

Em 1934, a Ruhrchemie AG, uma companhia de exploração de carvão, adquiriu a patente para sua aplicação e construiu uma planta em Oberhausen-Holtien, perto de Essen. O sucesso desta planta foi o marco principal no desenvolvimento do processo de FT. Assim, em 1935, focalizando na independência energética do país pelo governo nazista alemão, quatro plantas de escala comercial, licenciadas pela Ruhrchemie AG, estavam sendo construídas.

Por volta de 1937-38, a capacidade de produção anual destas plantas era de 2,17 milhões de barris de gasolina, diesel, lubrificantes e outros derivados de petróleo. Todas as plantas utilizavam catalisadores de cobalto que, apesar de mais caros, tinham maior durabilidade (4-7 meses).

O pico de produção das plantas de FT se deu em 1944 com uma produção de 4,1 milhões de barris. No período da II Guerra Mundial, 95 % da gasolina da força aérea e 50 % das necessidades totais do país eram supridas por combustíveis sintéticos.

Apesar de ser uma prioridade, nos planos Hitler, acabar com a dependência do petróleo, a indústria de combustíveis sintéticos nunca chegou a resolver os problemas de abastecimento do país, devido principalmente as confusões burocráticas, escassez de matéria-prima (metais para utilização como catalisadores) e o bombardeio dos aliados que destruíram grande parte das plantas em operação.

A experiência norte-americana

Desde o fim da década de 1920, os Estados Unidos começaram a mostrar interesse pelo processo de produção de combustíveis sintéticos. No entanto, essa pesquisa ficava apenas em escala laboratorial. Em 1927, D. F. Smith, J. D. Davis, e D. A. Reynolds apresentaram seus resultados preliminares no encontro da American Chemical Society, realizado em Detroit. Ao longo da década de 1930, continuaram testando catalisadores de ferro, cobre e cobalto a 200 – 300 °C e 1 atm. No entanto, a descoberta de grandes reservas de petróleo no Oeste do Texas e em Oklahoma, a partir de 1930, somadas aos efeitos da grande depressão, reduziram fortemente as verbas do Bureau of Mines e o programa foi interrompido.

Após a II Guerra Mundial, no entanto, motivado pela experiência alemã, as atenções novamente se voltaram para esta tecnologia. Nesse período, iniciou-se no EUA o projeto que ficou conhecido como “Projeto Paperclip” (1945-68). Esse projeto levou aproximadamente 1600 cientistas alemães aos EUA para trabalhar no desenvolvimento de vários projetos militares em andamento, desde nucleares até geofísicos. Neste grupo, havia sete pesquisadores da conversão química do carvão que imediatamente passaram a integrar o programa de combustíveis sintéticos do US Bureau of Mines.

Os especialistas alemães da tecnologia de FT que passaram a integrar o programa norte-americano foram Helmut Pichler, assistente de Franz Fischer no KWI, uma grande autoridade do tema e Leonard Alberts, engenheiro da planta Ruhrchemie em Sterkrade-Holten. Com o objetivo de não apenas replicar em solo americano o que havia sido construído na Alemanha, e sim desenvolver melhorias nos processos que viabilizassem sua utilização em períodos que não se caracterizassem como economia de guerra, estes cientistas trabalharam em conjunto com os do Bureau of Mines.

Em 1944, foi promulgado o “Synthetic Liquid Fuel Act” que tinha por objetivo aprofundar os estudos dos combustíveis sintéticos para alcançar escalas comerciais. Assim, o Bureau of Mines construiu em 1947 e 1949 duas plantas piloto, uma de hidrogenação do carvão e outra de FT no estado do Missouri, mais especificamente na Louisiana. Por volta de 1950, essas plantas haviam testado vários tipos de carvão sob várias condições de temperatura e pressão, mostrando a efetividade de diferentes tipos de catalisadores e, além disso, produzindo gasolina com uma taxa de octanagem próxima de 89, o que denota um combustível de alta qualidade.

No caso dos EUA, com a introdução da tecnologia dos reatores com leito fluidizado e outros avanços na parte de engenharia, as plantas de FT passaram a produzir gasolina de alta qualidade e competir diretamente com as de hidrogenação que, apesar dos incentivos dados pelo governo só tiveram uma planta piloto construída, no estado de West Virgínia.

O desfecho do programa de combustíveis sintéticos norte-americano acabou sendo definido por diversos motivos, que variaram desde questões econômicas até interesses políticos e dos industriais do setor de óleo e gás.

Levando-se em conta as dificuldades para contabilização de custos, era claro que o diesel e a gasolina produzidos nas plantas de FT não tinham condições de competir em preços da gasolina “natural” a 10,6 cents por galão, enquanto o da sintética girava em torno dos 19 cents por galão, ou seja, quase o dobro do primeiro.

Além deste fator, os representantes de indústrias químicas e do óleo e gás eram radicalmente contra o programa de combustíveis sintéticos do Bureau of Mines, alegando motivos como o de que, subsidiando plantas comerciais o Bureau estaria se distanciando do seu objetivo, que deveria se restringir a estudos e a plantas piloto. Sendo assim, o programa de combustíveis sintéticos foi encerrado após 11 anos de seu início. As consequências do encerramento do programa foram várias, mas a mais clara e evidente foi o atraso no desenvolvimento tecnológico.

Em meados da década de 1970, com as duas crises do petróleo causadas pelo corte de oferta dos países do Oriente Médio, os EUA entraram numa crise energética que foi o impulso inicial para a retomada do interesse das empresas pelos processos de conversão química de compostos de carbono.

A experiência sul-africana

O programa de combustíveis sintéticos sul-africano, inicialmente foi motivado por questões políticas e geológicas, conseguiu alcançar o sucesso tanto nos aspectos técnicos quanto no econômico. Contrário às experiências alemã e norte-americana, onde os esforços de pesquisa e desenvolvimento tinham objetivos estratégicos, sem atentar para os critérios econômicos. Assim a experiência sul-africana é o caso único de utilização bem sucedida de plantas de conversão química.

Na década de 1950, foi criada a empresa responsável pelo desenvolvimento do programa sul-africano de combustíveis sintéticos. Inicialmente, com o nome de *South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited*, ou Sasol, a empresa foi fundada em Sasolburg por

Etienne Rousseau, um engenheiro químico que havia sido contratado como consultor do governo nacional para análise do negócio de combustíveis sintéticos.

A Sasol I operava em baixas temperaturas, utilizava reator leito de lama e catalisadores de ferro e de cobalto. A planta produzia principalmente insumos para indústria química e petroquímica como solventes para fabricação de tintas, butadieno e estireno para fabricação de plástico.

No entanto, com a crise do petróleo de 1973, o governo sul-africano voltou todos seus esforços para o desenvolvimento do programa de combustíveis sintéticos, deixando em totalmente em segundo plano a opção de importar petróleo. Assim, em 1976, iniciou a construção da segunda planta, a Sasol II, em Mpumalanga, Secunda com capacidade de produção dez vezes maior que a primeira. A planta operava em altas temperaturas, utilizando catalisadores de cobalto e diferentemente da anterior, produzindo principalmente combustíveis como gasolina, diesel e óleos pesados. Em 1979, a Sasol foi privatizada. Mas mesmo antes da segunda planta ser concluída, iniciou-se a construção da terceira, no complexo de Secunda, sendo praticamente uma réplica da segunda planta, utilizando a mesma tecnologia e tendo a mesma capacidade de produção.

Até o ano de 1997, as operações da empresa concentravam-se no território sul-africano, quando foi criada a *Sasol Synfuels International*, que abriu perspectivas para o seu desenvolvimento além das fronteiras do país.

A empresa, vislumbrando a grande oportunidade da conversão do gás natural, aproveitou seu *know-how* de mais de cinco décadas operando plantas que convertiam carvão em produtos como diesel e gasolina, para inserir nesta nova fase de desenvolvimento do setor. Consolidou, assim, sua posição de licenciadora em tecnologia de plantas de conversão química de compostos de carbono utilizando as grandes reservas de gás natural como insumo.

Sendo assim, foi criada a Moss gas, em 1987, com o objetivo de utilizar as crescentes reservas de gás do país para produção de gasolina, diesel, querosene e álcoois. A planta foi construída uma planta na região de Mossel Bay, que atualmente produz 34.000 barris/dia dos produtos acima citados, exportando para diversos países.

Estão em andamento dois projetos internacionais da Sasol, um no Qatar associado com a Chevron Texaco, com a meta de produzir combustíveis líquidos e produtos de alta qualidade a partir das grandes reservas de gás do norte deste país, com capacidade de produção de 34.000 barris/dia. O outro projeto é na Nigéria, em Escravos, com capacidade de produção de 33.000 barris/dia.

Portanto, a experiência sul-africana de utilização da tecnologia de Fischer-Tropsch serve como exemplo de aplicabilidade técnica e econômica.

A retomada do interesse pelo processo

A partir do início da década de 80, começou a ocorrer um movimento de empresas de capital privado e independente, em direção ao mercado de conversão química de compostos de carbono através da tecnologia FT. Muitos fatores contribuíram para este movimento. Desde a constatação da dimensão e do crescimento das reservas de gás natural, mas que na maioria dos casos estão em regiões remotas, até a elevação das pressões ambientais, que ao mesmo tempo criavam barreiras aos procedimentos de queima e ventilação do gás natural e pressionavam a indústria de refino por produtos de melhor qualidade, ou seja, que tivessem menores níveis de emissão de poluentes.

O transporte do gás natural das jazidas até os centros de transformação e processamento ocorre de duas maneiras: através de gasodutos, ou transportado no estado líquido através de navios metaneiros. Os gasodutos envolvem altos custos ambientais, afetando diretamente a população que reside em seu trajeto e causando grandes danos à vegetação nativa. Já a opção de transporte no estado líquido tem como pré-requisito a construção de uma planta de liquefação próxima à jazida, o que implica em elevados custos.

Nos países do oeste da África e Oriente Médio, com grandes campos produtores de petróleo passaram a sofrer pressões internacionais, seja por organismos reguladores ou ambientalistas, para dar um aproveitamento útil ao gás associado, deixando de utilizar práticas como a queima ou ventilação, até então usuais, que passaram a ser coibidas com a cobrança de multas e taxas.

Alguns exemplos da severidade da legislação ambiental são o Protocolo de Kyoto e o *Energy Policy Act* (EPA) de 1990, que fixam níveis de emissão de NO_x, SO_x, CO, CO₂ e particulados, sendo que o primeiro estabelece metas de diminuição das poluição atmosférica em nível global, enquanto o segundo se aplica apenas ao contexto norte-americano. Posterior ao EPA, foi estabelecido o *California Air Resources Bureau* (CARB), que limita a poluição do ar neste estado norte-americano e estabelece metas extremamente restritivas e crescentes. Mas enquanto o EPA e o CARB estabelecem níveis de emissão desejados para veículos automotores, o Protocolo de Kyoto fixa metas para a poluição industrial, mais

especificamente para os processos que emitam o CFC e outros gases que afetam diretamente a camada de ozônio.

A conjunção destes fatores, aparentemente independentes, alterou a configuração do mercado e criou oportunidades para aplicação da tecnologia FT através da construção de plantas GTL.

2.2 – Processo de produção de combustíveis líquidos

O processo para a conversão do gás natural ou biomassa em produto líquido via Síntese de Fischer-Tropsch pode ser dividido em três etapas:

- Geração do gás de síntese,
- Conversão do gás de síntese,
- Hidroprocessamento.

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas, individualmente otimizadas e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado, passando a ser um interessante desafio à obtenção de metodologias combinando essas três etapas de forma que se obtenham custos efetivos mais baixos.

As plantas de geração de gás de síntese correspondem à cerca de 50 % dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, o que explica o grande esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (WILHELM et al., 2001). Vários esforços tecnológicos têm sido dirigidos para o aperfeiçoamento dessa tecnologia. O principal problema técnico a ser solucionado é a geração de gás de síntese em uma razão H_2/CO igual a 2. Esta relação ideal permite otimizar o processo de conversão via SFT. Os processos utilizados para a conversão do gás natural em gás de síntese são: reforma a vapor; oxidação parcial; reforma autotérmica; reforma combinada ou em dois estágios; e reforma a seco. Todos eles apresentam suas vantagens e desvantagens.

Além dos processos para formação de gás de síntese a partir de gás natural, recentes estudos mostram a viabilidade da utilização de biomassa para este fim. A forma mais eficiente da utilização da biomassa como fonte de energia renovável é através de sua gaseificação, já que seus produtos podem ser submetidos ao processo de SFT. A gaseificação da biomassa aproveita resíduos e subprodutos florestais, resíduos de biomassa originada de atividades agrícolas, agroindústrias, e resíduos de biomassa do ambiente urbano. Uma quantidade

expressiva de resíduos de biomassa é gerada nessas atividades, e não são aproveitados para fins energéticos.

Hoje grande parte desses resíduos sofre os processos naturais de decomposição biológica, que podem se dar de forma aeróbia, com geração do CO₂ ou pela forma anaeróbia, com geração de metano, que tem um Potencial de Aquecimento Global (“Global Warming Potential – GWP”) 21 vezes maior do que o CO₂. O uso energético desses substratos pode evitar a formação do metano, e, ao mesmo tempo, propiciar a substituição de combustíveis fósseis e geração ou economia do uso de energia elétrica. Em todos esses casos, a aplicação é elegível como um projeto para redução de emissões de gases de efeito estufa, e, portanto possível de obtenção de Certificados de Redução de Emissões (CERs), pelo Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL, criado pelo Protocolo de Kyoto, em vigor desde fevereiro de 2005.

A gaseificação da biomassa ocorre somente na presença de catalisadores, principalmente de níquel, sendo endotérmica a maioria das reações de decomposição. O gás de síntese formado possui uma baixa razão H₂/CO. A gaseificação da biomassa como fonte de energia envolve várias etapas consecutivas, como representado na Figura 2.1 (MESHCHERYAKOV e KIRILLOV, 2002).

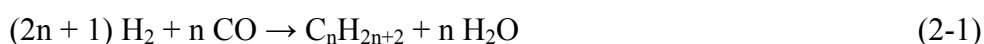


Figura 2.1 - Esquema da transformação de biomassa em gás de síntese (MESHCHERYAKOV e KIRILLOV, 2002).

Inicialmente, faz-se a decomposição térmica da biomassa em gases de baixa massa molecular: H₂, CH₄, CO e CO₂. Depois esses gases são convertidos em hidrocarbonetos de alta massa molecular.

A temperatura ambiente, esses vapores condensam para formar alcatrão. O sólido residual consiste em carvão e cinzas. Altas temperaturas o alcatrão e o carvão são convertidos, por reações secundárias, em compostos voláteis.

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



Devido à reação de conversão ser extremamente exotérmica, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos, permitindo um aproveitamento energético mais eficiente. Além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam a formação de fuligem, que se deposita na superfície dos reatores, com perdas de produtividade.

O hidroprocessamento, terceira etapa do processo de conversão, é utilizado para o tratamento da cera produzida no processo FT a baixas temperaturas. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da cera, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (VOSLOO, 2001).

2.3 – A Síntese de Fischer-Tropsch

2.3.1 – Mecanismos

O mecanismo de reação consiste em uma polimerização que leva a uma distribuição de produtos com diferentes massas moleculares chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade desde gases até ceras.

Para otimizar a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de FT é necessária uma mudança na distribuição de ASF. Uma forma de se fazer essa modificação é pela redução de formação de hidrocarbonetos pesados, por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando o aumento da cadeia de carbono, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (SAPAG et al., 2001).

A síntese de Fischer-Tropsch fornece principalmente hidrocarbonetos saturados e insaturados, numa vasta gama de massas moleculares, alcançando até mesmo aqueles com alto ponto de fusão. As seguintes equações são válidas:

Metanação:



Parafinas:



Olefinas:



As reações secundárias que podem ocorrer são:

Reação de Shift (água-a-gás):



Reação de Boudouard ou Reação de Desproporcionamento:



Deposição de coque:



Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há mais de 90 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido. Alguns mecanismos são propostos na literatura, sendo o de carbeno, o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO, os mais frequentes citados.

2.3.1.1 – Mecanismo de Carbeno

No mecanismo de carbeno são formados intermediários C1 adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie CH_x adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de C_xH_y adsorvida. O mecanismo é representado na Figura 2.2, onde a espécie de metileno (CH_2 adsorvido) é o intermediário-chave do mecanismo.

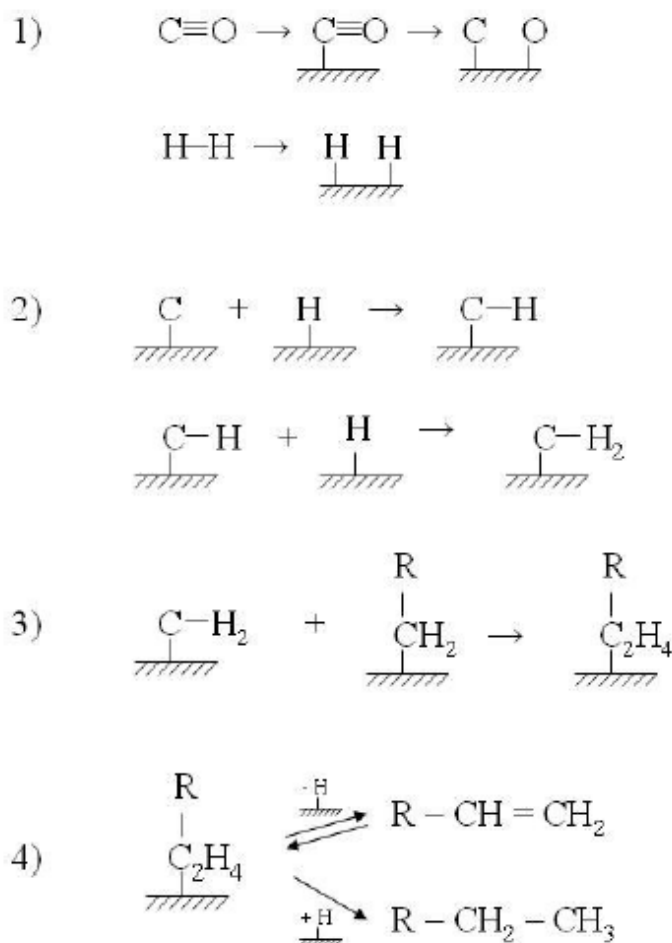


Figura 2.2 - Mecanismo de Carbeno para a SFT.

(1) adsorção dissociativa de CO e de H₂; (2) Reação superficial bimolecular e reação de formação do monômero; (3) Propagação e (4) Terminação.

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

Há um número vasto de estudos que suportam o mecanismo de carbeno e este é, freqüentemente, o mais aceito para a síntese de Fischer-Tropsch. Estes estudos incluem a análise de espécies superficiais, traçadores de carbono, a adição de moléculas sonda, e o uso de uma olefina adicionada ao metano na reação.

Evidências espectroscópicas indicam que CO é reduzido para carbono elementar e subsequente, convertido para os intermediários CH e CH₂, de acordo com PONEC e VAN BARNEVELD (1979), BRADY e PETTIT (1980), SACHTLER (1980) e THOMAS e

THOMAS (1996). Os experimentos realizados por estes autores mostram que os intermediários CH_2 podem se formar com facilidade e em sequência, reagir para resultar nos hidrocarbonetos de cadeia longa. Desta forma, o mecanismo de carbeno parece ser o mais plausível para reações de formação de hidrocarbonetos em fases ativas de rutênio, cobalto e ferro. A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática da iniciação, propagação e terminação das cadeias carbônicas, de acordo com este mecanismo: (1) adsorção dissociativa de CO e de H_2 ; (2) Reação superficial bimolecular e Reação de formação do monômero; (3) Propagação e (4) Terminação.

2.3.1.2 – Mecanismo de Hidroxicarbeno

No mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia procede via uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas com a eliminação de água. O mecanismo é mostrado na Figura 2.3, na qual as espécies de hidroxicarbeno são os intermediários-chaves. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio.

A base para o mecanismo está na observação de que a co-alimentação de álcoois durante a reação de Fischer-Tropsch conduz à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses álcoois e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície do catalisador passa por espécies contendo O. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbenos eletrofílicas não é evidente.

2.3.1.3 – Mecanismo de Inserção de CO

No mecanismo de inserção de CO, o crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. Este mecanismo explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Este mecanismo é mostrado na Figura 2.4, onde a espécie carbonil é o intermediário-chave. Este mecanismo de inserção de CO foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz em 1970. Ele é baseado em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação

específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch.

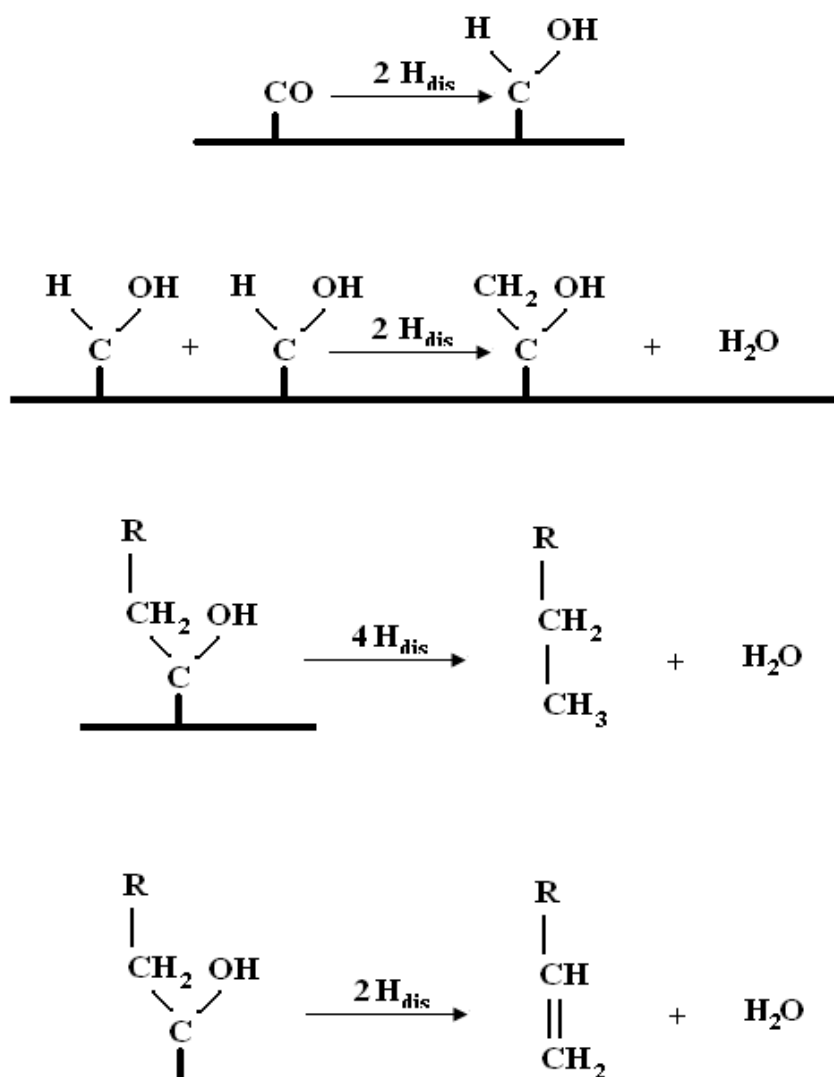


Figura 2.3 - Mecanismo de Hidroxicarbeno para a SFT.

Realmente, a inserção de CO em um complexo metal-alquila é frequentemente observada com complexos de Fe e complexos de Ru. Porém, a inserção de metileno de acordo com o mecanismo de carbeno, também é reportada para sistemas organometálicos. Ainda não há evidência experimental para que a inserção de CO seja considerada o mecanismo-chave para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese de Fischer-Tropsch.

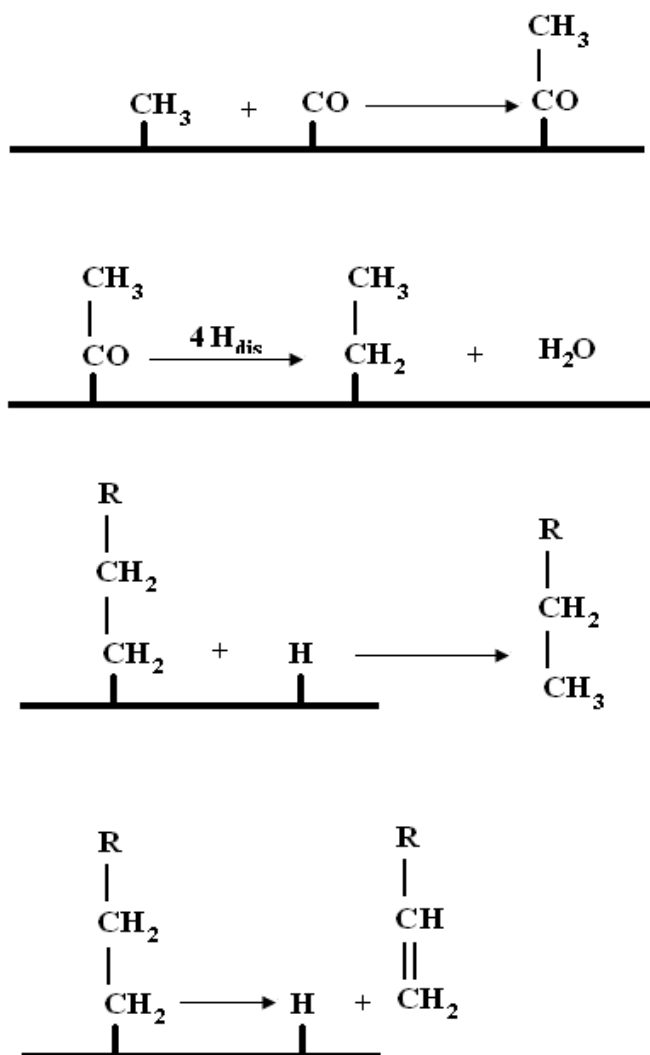
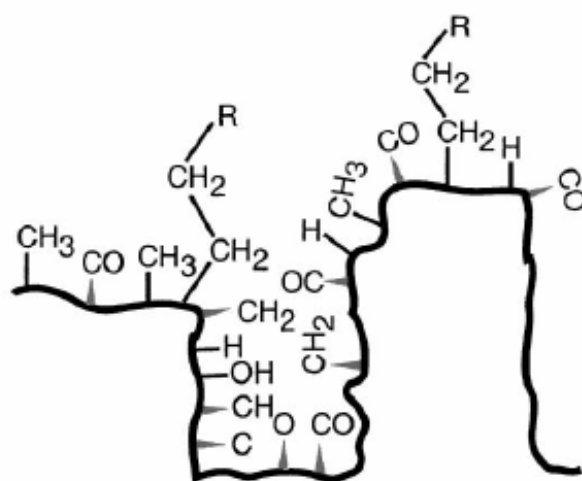


Figura 2.4 - Mecanismo de Inserção de CO para a SFT.

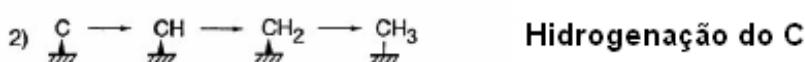
2.3.1.4 – Mecanismo para a SFT em Catalisadores de Cobalto

SCHULZ et al. (2002) apresentam um mecanismo para a SFT em catalisadores a base de cobalto. Foram medidas mudanças na atividade e seletividade durante as fases iniciais da SFT com três catalisadores de cobalto promovidos. As medidas mostraram que o regime da SFT é formado *in situ* em um processo lento que leva vários dias. Este processo foi denominado como segregação da superfície do catalisador, sendo que esta segregação, ou separação, foi causada pela forte quimissorção de CO, o que provocou o aumento do número de sítios ativos. Os sítios ativos foram divididos em locais de alta e baixa coordenação, pois exibindo propriedades catalíticas diferentes.

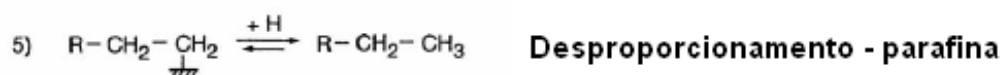
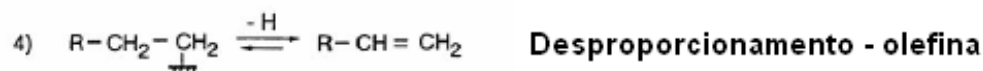
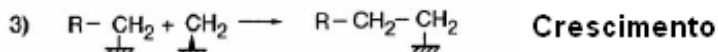
Um esquema da SFT para a contribuição dos diferentes sítios de cobalto e as principais reações é mostrado na Figura 2.5.



Vales dos sítios - alta coordenação



Picos dos sítios - baixa coordenação



Principais migrações

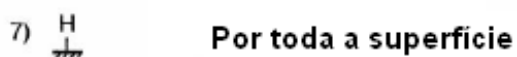
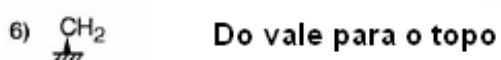


Figura 2.5 - Esquema das espécies superficiais na segregação da superfície do cobalto e as principais reações da SFT (SCHULZ, 2002).

Os sítios de baixa coordenação (picos e montanhas) permitem a reação de crescimento de cadeia. Os sítios de alta coordenação (vales ou buracos), preferencialmente dissociam o CO. Os sítios de hidrogenação comum (planos) seriam seriamente envenenados através da forte quimissorção de CO e o hidrogênio dissociado estaria espalhado por toda a superfície catalítica.

2.3.2 – Distribuição ASF

Se o crescimento da cadeia carbônica na SFT ocorre via um processo de polimerização, pela adição de unidades de um átomo de carbono e todas as espécies de hidrocarbonetos superficiais possuem probabilidade igual de adição de um monômero para dar origem ao oligômero de maior peso, ou seja, a taxa de polimerização é a mesma para todas as espécies, independente do tamanho da cadeia ou do número de átomos de carbono, então, a distribuição dos produtos da SFT será dada pela distribuição padrão de ASF - Anderson-Schultz-Flory.

Pelo modelo de distribuição de produtos de ASF, a distribuição de hidrocarbonetos pode ser descrita pela Equação 2-11:

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (2-11)$$

Onde, m_n representa a fração mássica dos hidrocarbonetos com n carbonos dividida pelo número de carbonos desta cadeia, n .

O fator α representa a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, independente de n , sendo definido de acordo com a equação 2-12.

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (2-12)$$

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

Para facilitar o cálculo do α procede-se a linearização da Equação 2-11, obtendo-se a Equação 2-13.

$$\ln(m_n) = \ln(1 - \alpha) + (n - 1)\ln(\alpha) \quad (2-13)$$

Assim, o fator α determina a distribuição total do número de carbonos dos produtos da SFT, como mostrado por ANDERSON (1956) na Figura 2.6.

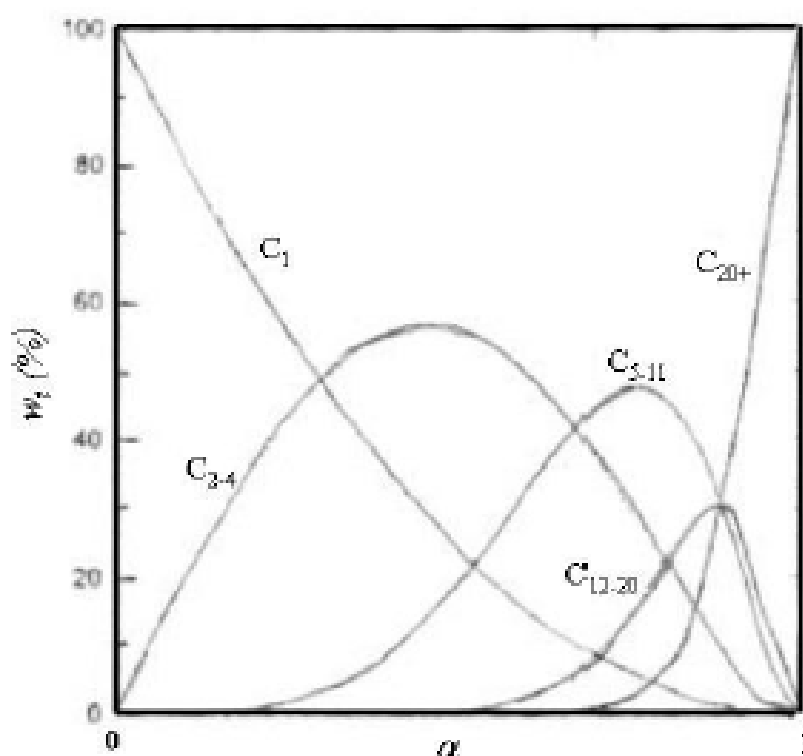


Figura 2.6 - Seletividade para hidrocarbonetos como função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, α ANDERSON (1956).

Observa-se na Figura 2.6 que valores de α próximos a 0 possui uma seletividade a hidrocarbonetos leves, ou seja, com menor número de carbono. Enquanto a seletividade para hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas possui valores de α próximos a 1. Observa-se, facilmente, que o aumento do α diminui exponencialmente a produção de metano (C_1), assim como favorece a produção de hidrocarbonetos com mais de 20 carbonos (C_{20+}).

2.3.2.1 – Desvios da distribuição ASF

A distribuição ASF pode sofrer significantivos desvios. Estes desvios podem ser atribuídos às dificuldades analíticas e às condições não estacionárias do processo reacional. Entretanto, novas técnicas analíticas possibilitaram explicações mais fundamentadas. Estas explicações compreendem: alto rendimento relativo de metano; anomalias na distribuição de etano e eteno; variações no parâmetro de crescimento da cadeia carbônica, α , e decréscimo exponencial da razão olefinas/parafinas.

Alto Rendimento relativo de metano

São vários os mecanismos para explicar o alto rendimento de metano observado em catalisadores de cobalto. Uma explicação seria assumir a existência sítios catalíticos que favorecem a formação excessiva de metano. Outra explicação seriam limitações de transferência de massa e de energia.

DRY (1982) reportou que limitações de transferência de massa resultariam em um acréscimo dos produtos favorecidos termodinamicamente (como por exemplo, metano). A existência de pontos quentes, devido aos altos calores de reação, poderia resultar em um decréscimo do parâmetro de crescimento da cadeia carbônica e em um maior rendimento de metano.

Mas em catalisadores comuns para SFT, em qualquer situação, é difícil atribuir um processo responsável pelo aumento da produção de metano. Por exemplo, vários sítios ativos presentes nos catalisadores podem resultar em determinada fase ativa, a qual favorece a formação de metano, ou ainda, em ausência de limitações difusionais de massa, o aumento do rendimento de metano é mais provável devido ao aumento da mobilidade superficial do precursor do metano (WOJCIECHOWSKI, 1988; SARUP e WOJCIECHOWSKI, 1988).

Anomalias na distribuição de produtos

A principal razão para as anomalias na distribuição de produtos é devido a reações secundárias: (i) hidrogenação; (ii) readsorção, (iii) hidrogenólise e (iv) isomerização. Estas anomalias têm sido observadas em catalisadores com a fase ativa de ferro, cobalto e rutênio. A mudança da inclinação do α na distribuição dos produtos pode ser devido à ocorrência de sítios catalíticos diferentes ou à existência de diferentes reações de terminação da cadeia carbônica. Um exemplo da variação de α com o comprimento da cadeia, para vários catalisadores, é mostrado na Figura 2.7.

KUIPERS et al. (1996) concluíram que a ocorrência de reações secundárias é a explicação mais razoável para estes desvios na distribuição ASF. Concluíram ainda que as reações secundárias sejam afetadas diretamente pelo tempo de residência. Geralmente, se aceita que reações secundárias de olefinas dependem do comprimento da cadeia carbônica.

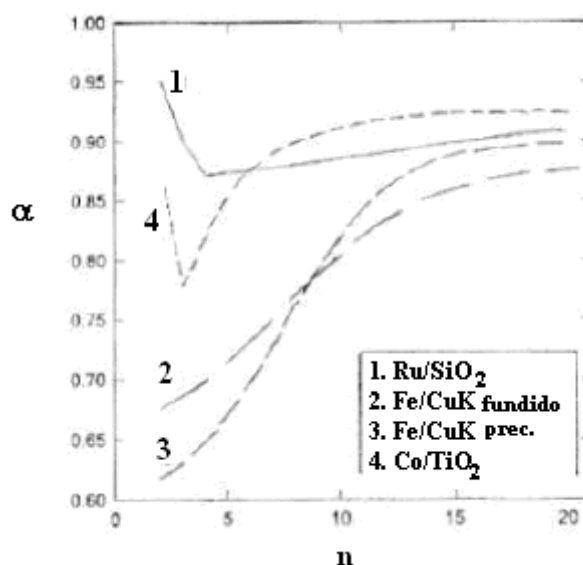


Figura 2.7 – Parâmetro α , de em função do tamanho da cadeia carbônica, n , para diferentes catalisadores (WOJCIECHOWSKI, 1988; SARUP e WOJCIECHOWSKI, 1988).

Portanto, de acordo com KUIPERS et al. (1996), reações secundárias de olefinas em catalisadores de ferro, cobalto e rutênio são responsáveis pelas seletividades. A reação secundária mais importante é a readsorção de olefinas, as quais são mais favorecidas em catalisadores de cobalto, resultando na re-iniciação do processo de crescimento da cadeia carbônica. Altas pressões de CO e H₂O inibem as reações de hidrogenação e craqueamento em comparação à readsorção de olefinas. Reações secundárias de olefinas dependem do comprimento da cadeia carbônica (n), resultando em um decréscimo da razão olefinas/parafinas e em um acréscimo do α com o aumento de n .

PATZLAFF et al. (2002) mostraram que, para catalisadores de cobalto, a readsorção e incorporação de 1-alcenos não pode ser considerada a principal razão dos desvios da distribuição de ASF. Os resultados sugeriram que os desvios da distribuição ASF seriam consequência de dois diferentes mecanismos de crescimento da cadeia carbônica, fato que causaria uma superposição de duas distribuições de ASF distintas. Conseqüentemente, as distribuições de número de carbonos seriam representadas por esta superposição. O efeito das pressões parciais de CO e de H₂ nas distribuições apresentadas por estes autores foi avaliado através de dados experimentais, obtidos em reatores de leito fixo. As Figuras 2.8 e 2.9 representam as distribuições dos produtos obtidos (n) com o catalisador de Co-ZrO₂-SiO₂, variando-se a pressão parcial de H₂ e CO, respectivamente. Observar-se que aumentando a pressão de CO e diminuindo a pressão de H₂, a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica se eleva e os desvios a partir da distribuição de ASF diminuem.

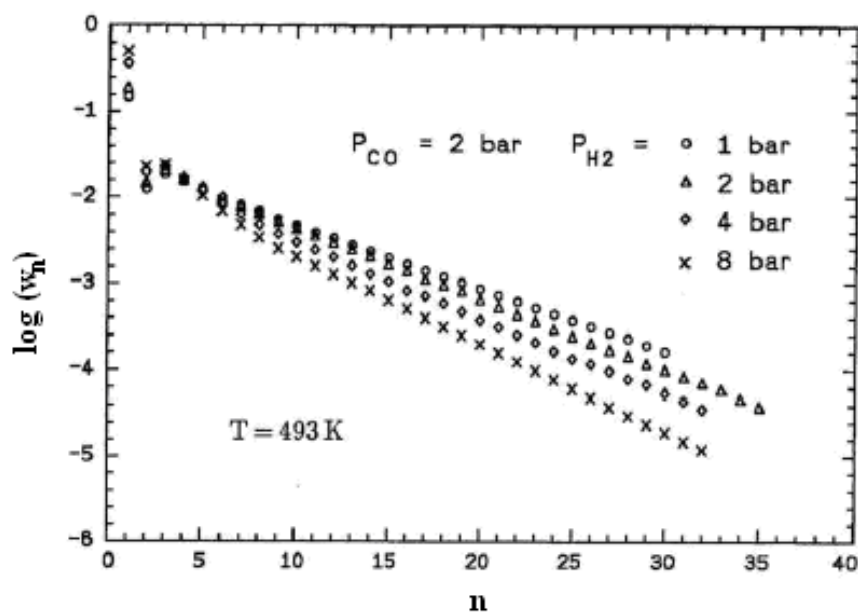


Figura 2.8 - Distribuição dos produtos da SFT para catalisador Co-ZrO₂-SiO₂ em função da pressão parcial de hidrogênio (PATZLAFF et al., 2002).

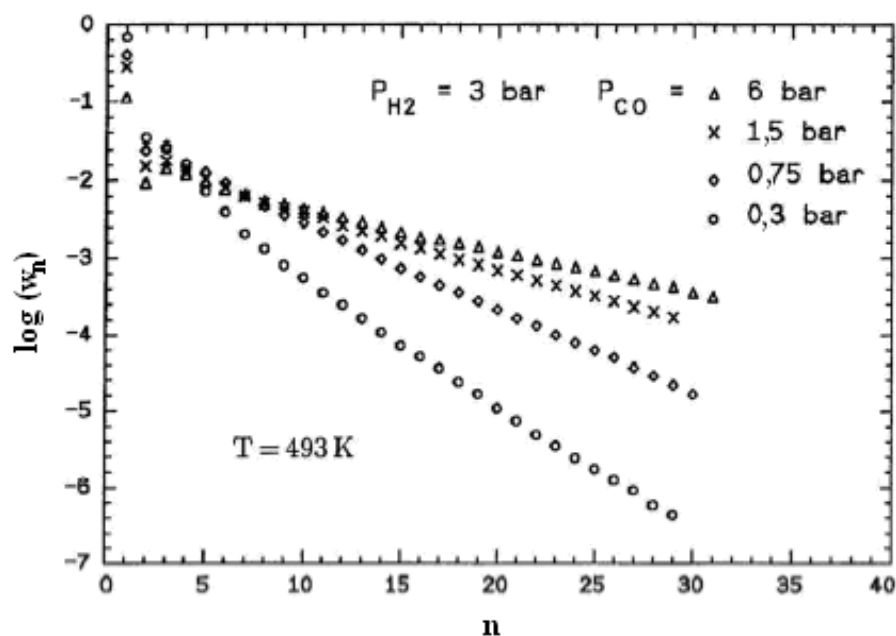


Figura 2.9 - Distribuição dos produtos da SFT para catalisador Co-ZrO₂-SiO₂ em função da pressão parcial de CO (PATZLAFF et al., 2002).

2.3.3 – Catalisadores

As reações entre o hidrogênio e monóxido de carbono são promovidas com o auxílio de catalisadores, usualmente baseados em metais do Grupo VIII (Co, Ru, Ni, Fe) da Tabela Periódica. Em geral, estes metais estão associados a catalisadores sólidos.

Os catalisadores de ferro freqüentemente são utilizados devido ao baixo custo relativo aos demais metais ativos para a SFT. Catalisadores, a base de ferro promovidos por metais alcalinos têm sido utilizados industrialmente por muitos anos para a SFT, no entanto, possuem uma significativa atividade para a reação de Shift, tanto que uma razão bem pequena de H_2/CO no gás de alimentação pode ser utilizada. Observa-se, então, que catalisadores de Fe são mais adequados quando o gás de síntese tem uma baixa razão H_2/CO (0,5 – 1,3), típica daquele gás produzido a partir do álcool. A atividade dos catalisadores de ferro decresce através da inibição dos produtos pela água. Além disso, catalisadores a base de ferro são suscetíveis a uma maior desativação por oxidação e por deposição de coque.

Rutênio é bastante atrativo cataliticamente para processos de SFT, entretanto, possui um elevado custo em comparação a catalisadores de ferro ou de cobalto (cerca de 570.000 vezes o valor do ferro) e sua quantidade é limitada em reservas naturais, o que torna sua aplicação industrial praticamente impossível, sendo utilizado apenas em teores próximos a 0,1 %. Além disso, o rutênio favorece a formação de produtos oxigenados, que é uma desvantagem, pois esses produtos são indesejados.

O níquel tende a formar carbonila de níquel a elevadas pressões, e a temperaturas elevadas muda a seletividade da reação para a formação, principalmente, de metano (MENDES, 2000).

Catalisadores de cobalto promovem maiores rendimentos, têm um tempo de vida mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro), possuem atividade desprezível para a reação de Shift, logo, o gás de alimentação deve ter uma razão H_2/CO de aproximadamente 2,0 – 2,3, típica do gás de síntese produzido a partir do gás natural. Além disso, não são inibidos pela presença de água e produzem predominantemente alcanos lineares. A principal desvantagem são os altos custos do cobalto em relação ao ferro.

O cobalto é, portanto, o mais promissor dos metais para desenvolvimentos de catalisadores para a síntese de gasolina ou óleo diesel via SFT. Porém, como catalisadores de cobalto são preparados com teores metálicos entre 5 e 30 % em peso, deve-se realizar sua dispersão em suportes adequados e uma otimização entre custo e atividade/seletividade.

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

2.3.4 – Catalisadores de Cobalto – Estudo das Condições de Operação da SFT

As variáveis de operação da SFT: pressão, temperatura, velocidade espacial, tamanho de partícula, etc., em geral afetam aspectos como a conversão e a seletividade. MACEDO (1984) apresentou um resumo da influência das variáveis de processo na seletividade dos produtos da SFT.

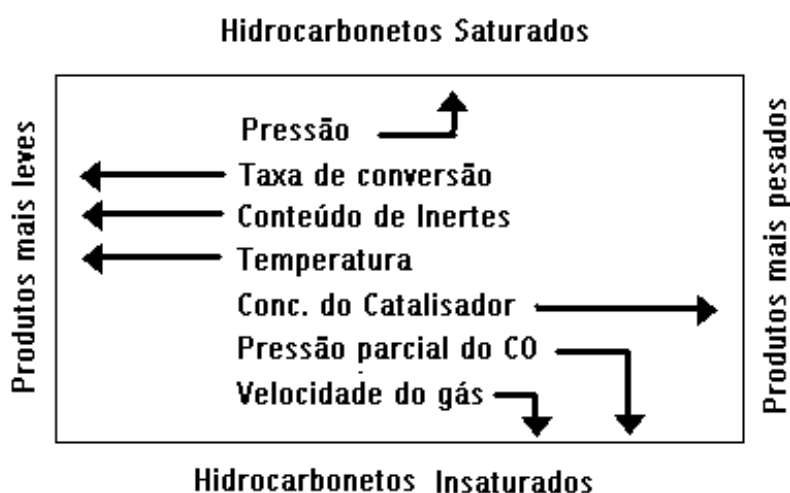


Figura 2.10 - Influência de elevação dos valores de parâmetros de reação sobre a seletividade (MACEDO, 1984).

A Figura 2.10 mostra a seletividade dos produtos em função do aumento das variáveis de operação. De acordo com a figura, o aumento da pressão de reação provoca o aumento da produção de hidrocarbonetos saturados. O aumento da taxa de conversão, do conteúdo de inertes e da temperatura resultam no aumento da produção de hidrocarbonetos leves. A produção de hidrocarbonetos pesados é aumentada quando se tem maiores concentrações de catalisador. E o aumento da pressão parcial (menor razão H_2/CO , do gás de síntese) e da velocidade do gás (GHSV) leva a uma maior seletividade a hidrocarbonetos saturados.

Observou-se que, todos os catalisadores clássicos – com base em níquel, cobalto ou ferro – apresentam atividade para a síntese de hidrocarbonetos via SFT somente em uma faixa bastante específica de temperatura e pressão. Alta temperatura (acima de 350 °C) e baixa pressão (abaixo de 10 atm) resultam na formação excessiva de metano, enquanto temperatura baixa (abaixo de 200 °C) e pressão alta (acima de 30 atm) favorecem a transformação do metal do catalisador em compostos do tipo metal-carbonila, os quais são, nestas condições, bastante voláteis e não apresentam atividade para síntese de hidrocarbonetos.

Assim, PELUSO et al. (2001) realizam um estudo utilizando catalisadores ‘eggshell’ Co-Zr/sílica na SFT utilizando reator do tipo Berty com GHSV de 348 h⁻¹. Variou-se a temperatura em uma estreita faixa, de 209 a 226 °C, a pressão de 0,34 a 1,52 MPa e a razão H₂/CO de 1 a 3. Os resultados de conversão de CO a diferentes temperaturas com gás de síntese de razão H₂/CO igual 1 e a 2 é mostrado na Figura 2.11. A distribuição ASF e o cálculo do α , a partir de C15, para a variação de temperatura é mostrado na Figura 2.12. A Figura 2.13 mostra a distribuição ASF e o cálculo do α , para a variação de pressão e a Figura 2.14 mostra a distribuição dos produtos da SFT para as diferentes razões H₂/CO.

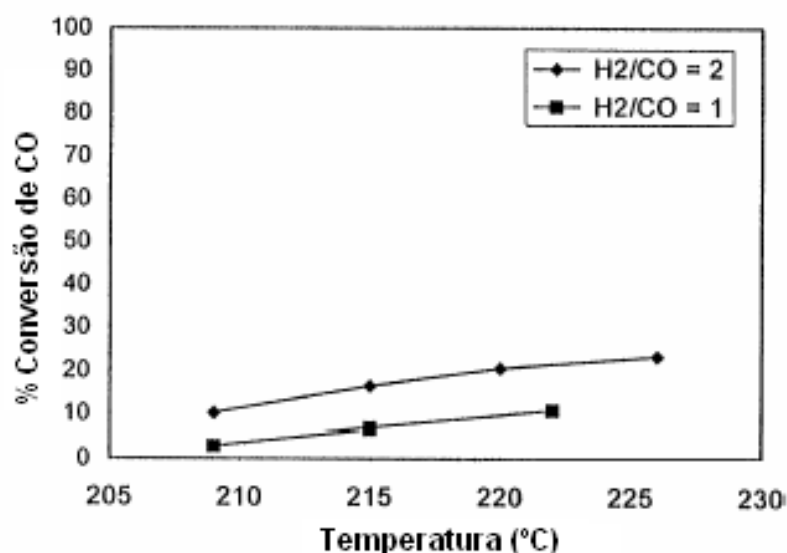


Figura 2.11 - Conversão de CO a diferentes temperaturas com catalisadores “eggshell” de cobalto. P = 1,52 MPa, GHSV = 348 /h (PELUSO et al., 2001).

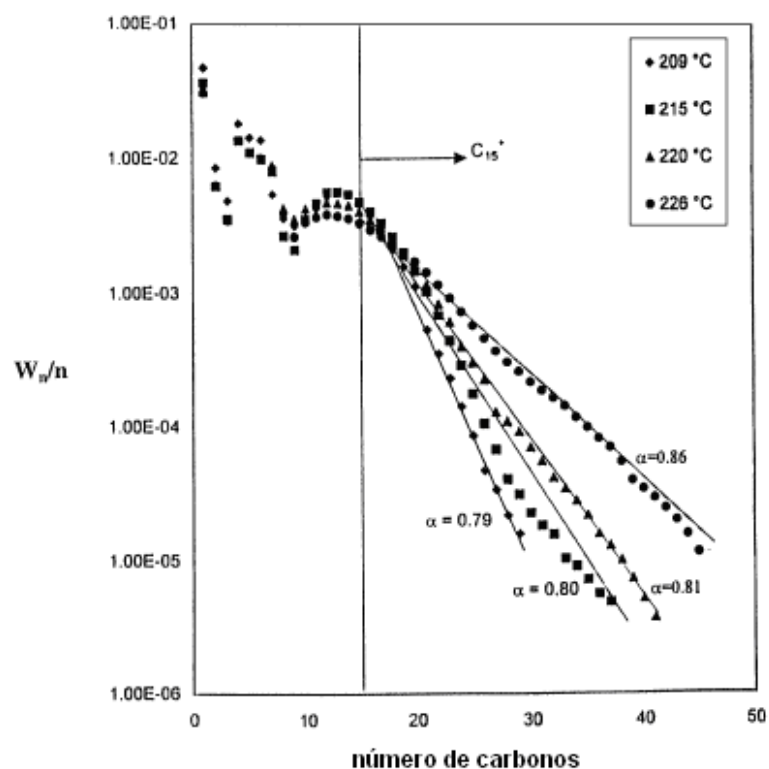


Figura 2.12 - Distribuição ASF, para catalisadores “eggshell” de cobalto em diferentes temperaturas. $P = 1,52$ MPa, $GHSV = 348$ /h, $H_2/CO = 2$ (PELUSO et al., 2001).

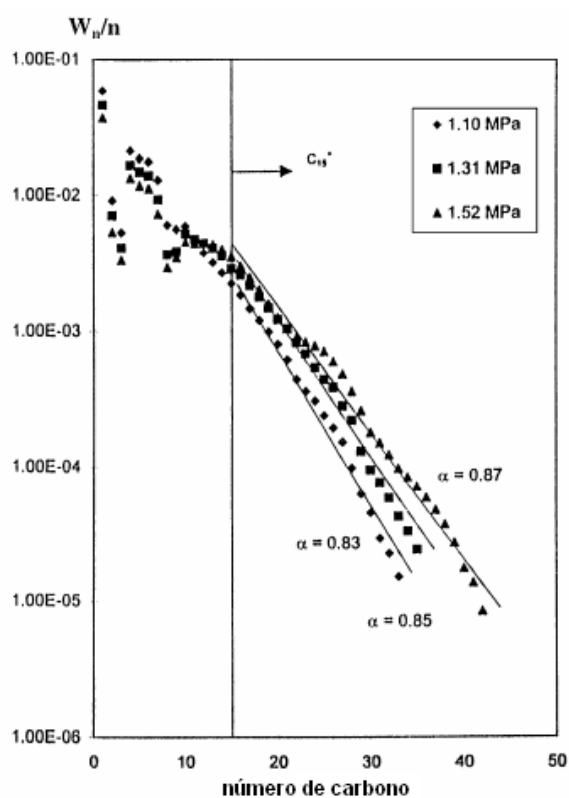


Figura 2.13 - Distribuição ASF, para catalisadores “eggshell” de cobalto em diferentes pressões totais $T = 221$ °C, $GHSV = 348$ /h e $H_2/CO = 2$ (PELUSO et al., 2001).

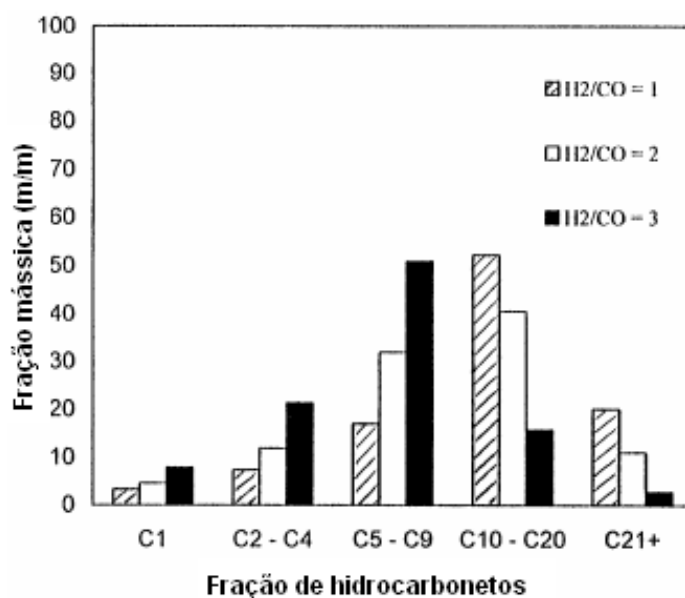


Figura 2.14 - Efeito da razão H_2/CO na distribuição dos produtos $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$, $GHSV = 3\text{ }48/h$ e $P = 1,52\text{ MPa}$ (PELUSO et al., 2001).

PELUSO et al. (2001) concluíram que o aumento da temperatura de reação proporciona um aumento da conversão de CO (Figura 2.11), o que foi observado com diferentes razões H_2/CO . Verificaram, ainda, que o aumento da temperatura leva a um aumento na probabilidade de crescimento de cadeia (α) (Figura 2.12), levando a formação de uma elevada fração de hidrocarbonetos com maior massa molecular (C_{20+}). O aumento da pressão total de operação ou o aumento da pressão parcial de CO aumenta a conversão de CO e promove o aumento do α , levando a hidrocarbonetos com alta massa molecular (Figura 2.13 e 2.14). Mas o aumento da velocidade espacial promove a diminuição do α , assim como da conversão de CO.

EVERSON e MOULDER (1993) obtiveram resultados semelhantes ao PELUSO et al. (2001) em relação à influência da temperatura. Eles utilizaram catalisadores de $Ru/\gamma-Al_2O_3$ reator de leito fixo. As Figuras 2.15 e 2.16 mostram o efeito da temperatura na seletividade dos produtos para dois comprimentos de leito: 0,56 e 0,95 m, respectivamente. Observa-se que o aumento da temperatura favorece o aumento da conversão de CO e, na pequena faixa de $20\text{ }^\circ\text{C}$ ($230\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$) em que foram feitos os estudos, a seletividade para hidrocarbonetos de longas cadeias carbônicas também aumentou.

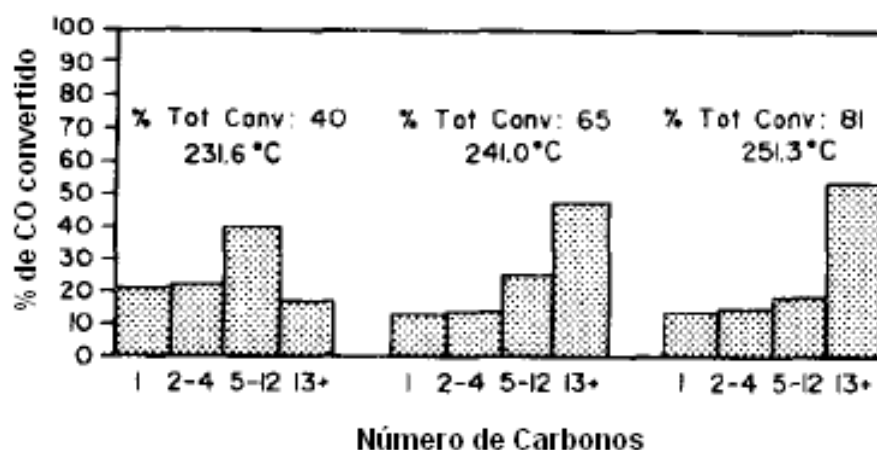


Figura 2.15 - Efeito da temperatura - WHSV = 0,22/h; P = 2070 kPa; % de CO = 34,9; comprimento do leito = 0,56 m (EVERSON e MOULDER, 1993).

Segundo PUSKAS E HURLBUT (2003), em maiores temperaturas, elevadas conversões de CO são atingidas. Desta forma, de acordo com a estequiometria da reação de formação de hidrocarbonetos via SFT, a razão H_2/CO diminui até um nível que favorece a formação de produtos de elevada massa molecular, mesmo em temperaturas mais altas.

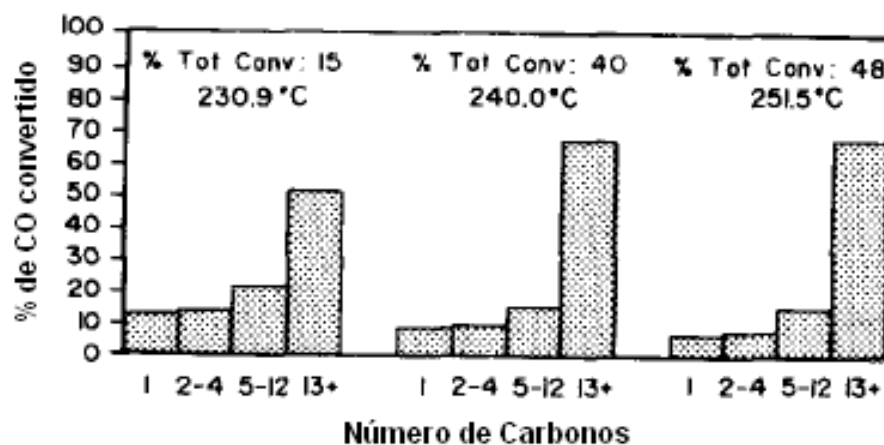


Figura 2.16 - Efeito da temperatura - WHSV = 0,14/h; P = 2070 kPa; % de CO = 35,4; comprimento do leito = 0,95 m (EVERSON E MOULDER, 1993).

HOSSEINI et al. (2004) estudaram a SFT em um reator de leito de lama, utilizando catalisadores de cobalto suportado em alumina, com quantidades variadas de rutênio como promotor. Seus experimentos ocorreram a 225 °C, 25 bar, razão $H_2/CO = 2$ e em um GHSV de $1330h^{-1}$. Segundo estes autores, o estado estacionário foi atingido em torno de 110 horas de reação. A distribuição de hidrocarbonetos, $\log (Wn/ni)$ versus o número de carbonos (n), obtida por estes autores, está representada na Figura 2.17.

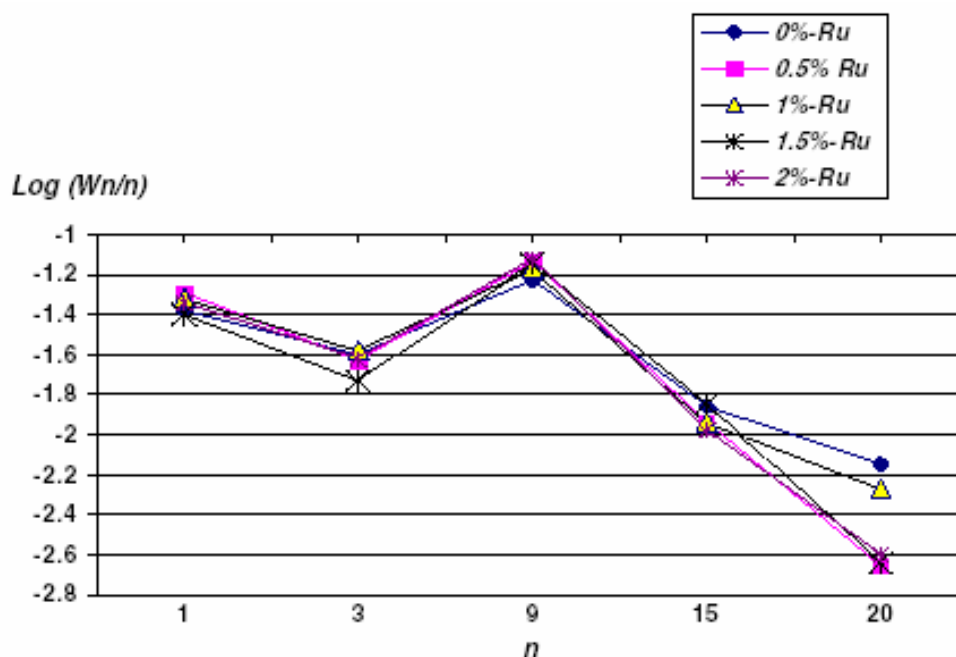


Figura 2.17 – Distribuição ASF para catalisador de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HOSSEINI et al., 2004).

São mostradas na Figura 2.16, as seletividades obtidas por HOSSEINI et al. (2004). De acordo com estes resultados, a seletividade para a faixa de C5 – C11 (~ 9 na Figura 2.18), para todos os catalisadores, foi muito maior que para as outras faixas de hidrocarbonetos. Estes autores sugeriram que esta maior seletividade poderia ser explicada devido à presença de uma fração irreduzível de cobalto no catalisador (óxido de cobalto).

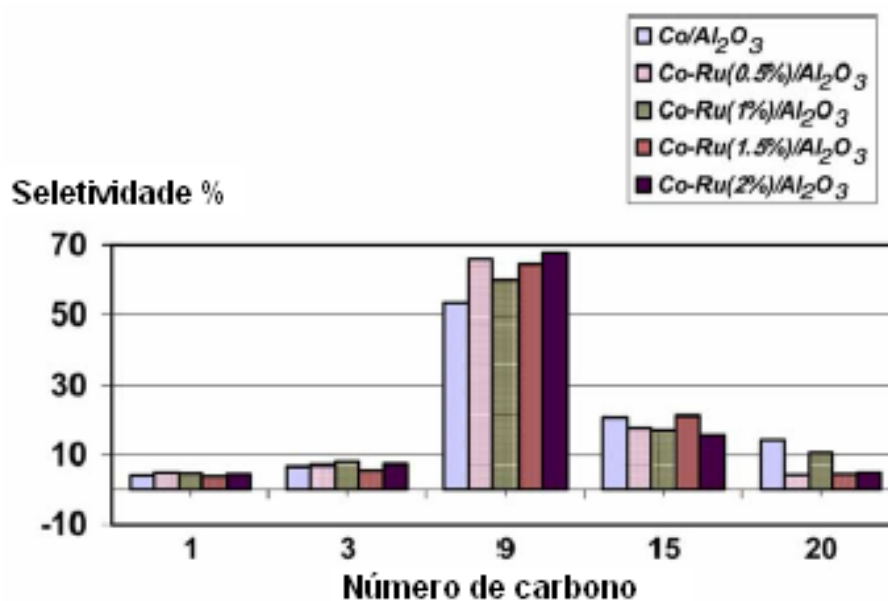


Figura 2.18 – Distribuição dos produtos em catalisadores 20 % $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HOSSEINI et al., 2004).

O'SHEA et al. (2005) estudaram a influência da pressão na conversão de CO, seletividade e estabilidade do catalisador Co/sílica na SFT em reator leito de lama. Foram utilizadas 0,5 g de catalisador, com uma vazão 100 mL/min de gás de síntese ($H_2/CO = 2$). A temperatura de reação foi de 230 °C e variou-se a pressão do sistema em 2, 3, 3,5 e 4 MPa. A conversão de CO nas diversas pressões estudadas por O'SHEA et al. (2005) é mostrada na Figura 2.19. O aumento a pressão leva a maiores conversões de CO, o que está de acordo com o trabalho de BARTHOLOMEW (1990). A alta taxa de reação, induzida pela pressão, pode ser devido a um aumento na solubilidade do CO e H_2 no solvente, quando a pressão do sistema aumenta (BREMAN et al., 1994). Por outro lado, o catalisador foi completamente desativado ao longo de 6-8 horas a baixas pressões (2-3 MPa). Sendo que a principal razão para a baixa atividade e desativação do catalisador de cobalto na SFT seja o grande tamanho das partículas de cobalto. Catalisadores de cobalto com altas dispersões apresentam alta atividade e estabilidade na SFT (JOHNSON et al., 1991 e IGLESIA, 1997).

Observa-se, na Figura 2.19, que para pressões de 3,5 e 4 MPa a conversão de CO manteve-se em torno de 20 e 30 %, respectivamente.

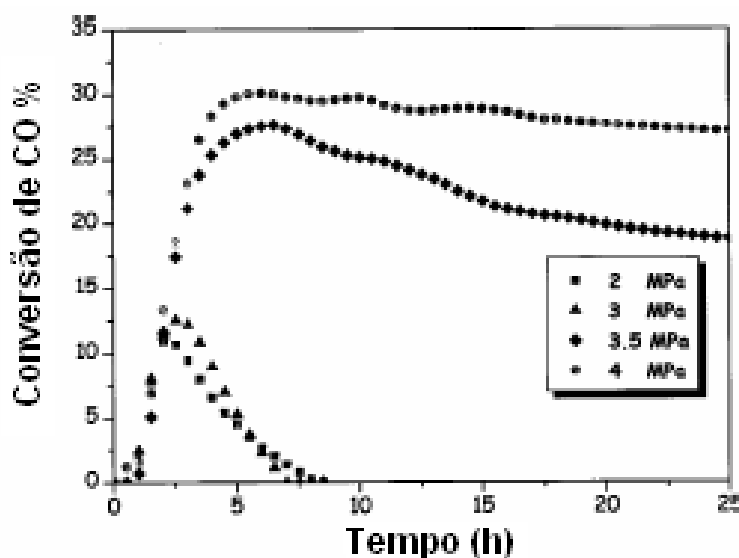


Figura 2.19 – Conversão de CO a diferentes pressões com catalisador de cobalto (O'SHEA, 2005).

A mudança na pressão leva a mudança na seletividade dos produtos (Tabela 2.1). Para a pressão de 2 MPa, há uma seletividade para metano e hidrocarbonetos leves e uma baixa produção de C_6+ . A mudança na seletividade ocorre para reação com pressão acima de 3 MPa, onde diminui a seletividade para metano e hidrocarbonetos leves e conseqüentemente

leva a um aumento da seletividade para C6+, esse aumento intensificado para maiores pressões. Esses resultados são coerentes com o aumento da conversão de CO, o qual favorece o crescimento de cadeia devido ao aumento no número de sítios ativos devido à segregação metálica.

Tabela 2.1 - Influência da pressão na atividade e seletividade no catalisador de cobalto (O'SHEA, 2005).

Pressão [MPa]	Conversão de CO %	C1	C2	C3	C4	C5	C6+	CO ₂
2	11	32	6	10	9	7	36	-
3	13	22	4	8	7	5	53	2
3,5	28	18	3	7	5	4	60	3
4	31	22	3	5	4	2	62	2

*Condições experimentais: T = 503 K, H₂/CO = 2, vazão = 100 mL/min.

De acordo com as observações de SCHULZ et al. (2002), a segregação da superfície do cobalto, pela da forte quimissorção de CO, produz um grande aumento no número de sítios ativos, os sítios se dividem em locais de baixa e alta coordenação. Este fato explica a distribuição dos produtos obtidos, com o aumento da proporção de hidrocarbonetos C6+ (e diminuição de hidrocarbonetos leves). O aumento da pressão causou a segregação das partículas de cobalto.

O'SHEA et al. (2005) concluíram que nas condições de operação, pressões menores que 3 MPa, partículas grandes de cobalto são desativadas devido à forte quimissorção de CO e que somente em pressões em torno de 4 MPa, a superfície do catalisador mantém a atividade estável como consequência de uma melhor solubilidade do CO e do H₂ no solvente, consequentemente uma melhor adsorção do CO.

O aumento de pressão produz uma segregação das partículas de cobalto, aumentando a área superficial específica e consequentemente, o número de sítios ativos, elevando a conversão de CO. Esta segregação também produz mudanças na seletividade dos produtos, diminuindo a seletividade para metano e hidrocarbonetos leves (C6-) e aumentando a seletividade para C6+. Esta modificação na distribuição dos produtos foi explicada em relação aos sítios ativos do catalisador que são reestruturados pelo processo, os quais são divididos em sítios de baixa e alta coordenação. Os de baixa promoverão a reação de crescimento "alquil" e os de alta favorecerão a dissociação do CO.

Tabela 2.2 - Condições de reação com base no método de planejamento experimental HOSSEINI et al. (2005).

N.	P [bar]	T [°C]	GHSV [h]	Rotação [rpm]	Co [%]
1	20	215	1330	1000	15
2	30	235	1330	1500	25
3	20	215	3600	1500	25
4	30	235	3600	1000	15
5	20	235	4800	1000	25
6	30	215	4800	1500	15
7	20	235	6000	1500	15
8	30	215	6000	1000	25

Ainda utilizando reator de leito de lama agitado na SFT, HOSSEINI et al. (2005) fizeram um estudo do catalisador de Co-Ru/ γ -Al₂O₃. Utilizando um planejamento experimental, verificaram a influência de 4 variáveis (pressão, temperatura, velocidade de agitação, % Co) em dois e de uma variável (GHSV) em 4 níveis. O planejamento experimental com seus níveis pode ser visualizado na Tabela 2.2. A variável resposta foi uma combinação da seletividade para metano, seletividade para C5+ e da conversão de CO. Os resultados mostram a porcentagem do efeito das variáveis (Figura 2.20). As variáveis que mais influenciaram no processo foram o GHSV com 39,32 % e a velocidade de agitação da mistura com 36,33 %. A temperatura influenciou em 14,23 % e porcentagem mássica de cobalto no catalisador em 8,12 %. A pressão não exerceu nenhuma influência no processo.

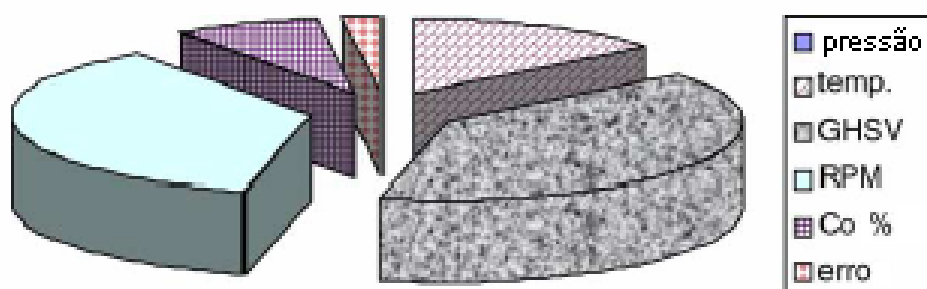


Figura 2.20 – Contribuição das variáveis de processo na SFT (HOSSEINI et al., 2005).

De acordo com os resultados, os melhores valores para as variáveis estudadas foram: pressão – 20 bar; temperatura – 215 °C; GHSV – 6000 h⁻¹, agitação 1500 RPM e carga de cobalto – 25 %.

Tabela 2.3 - Desempenho da reação com catalisador de Co-Ru/ γ -Al₂O₃ em reator leito de lama (HOSSEINI et al., 2005).

N.	X _{CO}	S _{C1}	S _{C2-C4}	S _{C5-C12}	S _{C13-C17}	S _{C18+}	S _{C5+}	α
1	69,29	6,6	7,9	39,7	39,2	6,7	83,4	0,55
2	79,36	9,5	8,5	53	24,5	4,5	82,0	0,45
3	75,7	5,5	6,6	44,9	29,7	8,2	87,9	0,59
4	70,1	6,08	9,8	42,4	33,7	8,1	90,14	0,56
5	79,7	7,3	11,3	51,3	18,9	11,3	81,05	0,54
6	75,5	5,2	6,2	42,4	40,1	13,1	88,54	0,66
7	71,7	6,9	12,13	35,2	36,8	9	81,01	0,55
8	72,7	9,6	11,9	43,2	23,9	11,5	78,57	0,52
FINAL	78,6	2,85	5	29,7	44,8	17,5	92,47	0,83

Os resultados de conversão de CO, seletividades, probabilidade de crescimento de cadeia (α), para os 8 experimentos realizados e para a reação de otimização, são apresentados na Tabela 2.3. De acordo com esta tabela, o maior valor de α foi para corrida Final (com otimização dos variáveis), pois a porcentagem de hidrocarbonetos pesados formados foi maior.

Os resultados podem ser explicados pelo fato de ocorrer reações secundárias, como as reportadas por SCHULZ et al. (1988), levando a um aumento da probabilidade de crescimento da cadeia, pois a taxa de re-adsorção de olefinas em sítios de cobalto aumenta para olefinas de grande tamanho. Sendo que a probabilidade re-adsorção de olefinas aumenta com o aumento do tempo de residência. Maiores massas de cobalto levam a maiores atividade e seletividade para produtos pesados. Para as condições de operação, grande agitação resulta em uma maior transferência de massa e favorece reações secundárias. O catalisador de Co-Ru/ γ -Al₂O₃, utilizado neste estudo, desativou depois de 72 horas de reação, sendo esse fenômeno atribuído a re-oxidação do catalisador durante a reação.

REUEL e BARTHOLOMEW (1984) estudaram o efeito do cobalto suportado em alumina, sílica, titânia, magnésia e carbono na atividade e seletividade da SFT. Foi utilizado um reator diferencial leito fixo a pressão de 1 atm e variando a temperatura de 175-350 °C, com baixas conversão. A ordem crescente de atividade para o catalisador suportado com 3 % em massa de cobalto foi a seguinte: Co/TiO₂ > Co/SiO₂ > Co/Al₂O₃ > Co/C > Co/MgO. No sistema Co/Al₂O₃, a atividade e a seletividade para hidrocarbonetos pesados aumentou significativamente com o aumento da porcentagem de cobalto. O catalisador com 15 % Co suportado em Al₂O₃ é 20 vezes mais ativo que o de 3 % Co/Al₂O₃. Além disso, 86 % da

fração de hidrocarbonetos formados foram na faixa da gasolina (C5-C12), comparado com 18 % para 3 % Co/Al₂O₃.

Desvios incomuns, na seletividade dos produtos, foram observados para catalisadores suportados em titânia (VANNICE e GARTEN, 1979). Os autores atribuíram estes desvios às porções de níquel presentes no catalisador, produzindo principalmente metano e a outras que, influenciadas pelo suporte, produzem hidrocarbonetos maiores (isto é, a existência de dois graus de polimerização distintos). Entretanto, ainda não está claro se este fenômeno deve-se unicamente à presença de diferentes sítios, o que permitiria α crescer com o aumento do tamanho da cadeia. A razão para isto seria a de que para sistemas onde uma fase líquida estivesse presente, os produtos de maior massa molecular e menor volatilidade possuiriam um maior tempo de residência no leito catalítico do que os produtos gasosos mais leves, provocando também desvios de α .

MA et al. (2004) apresentaram um estudo do efeito do teor de cobalto em catalisadores suportados em carbono ativado. Variaram o teor de cobalto entre 7 e 20 % em massa. Os testes catalíticos foram realizados em um reator leito fixo a 240 °C, 2,4 MPa, 650 h⁻¹ e H₂/CO = 2. Os resultados de conversão de CO, seletividade para CH₄ e CO₂ obtidos por estes autores, são mostrados nas Figuras 2.21, 2.22 e 2.23, respectivamente.

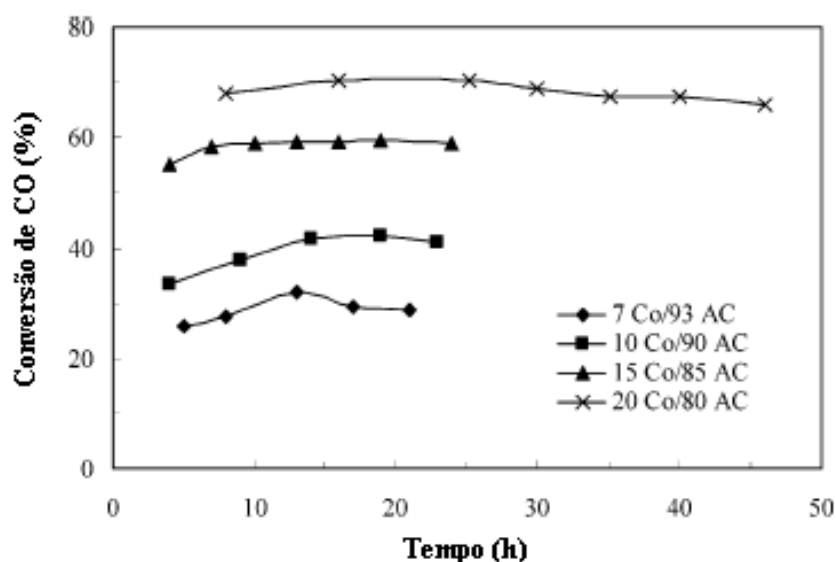


Figura 2.21 – Conversão de CO para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).

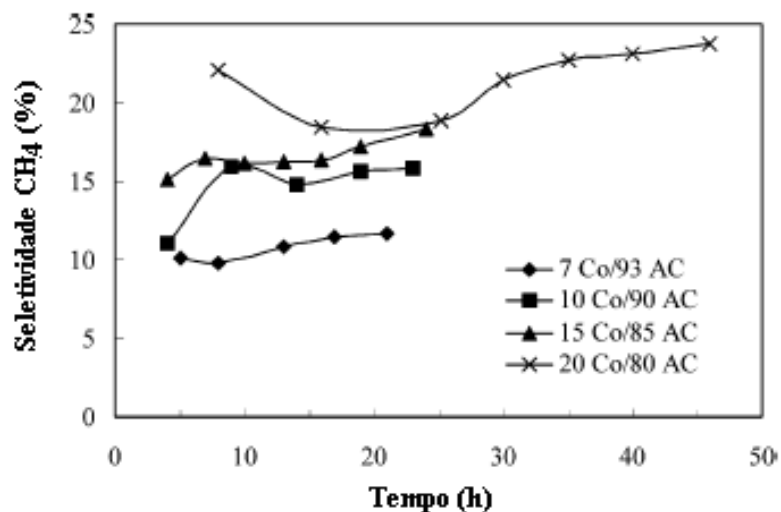


Figura 2.22 – Seletividade para CH_4 para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).

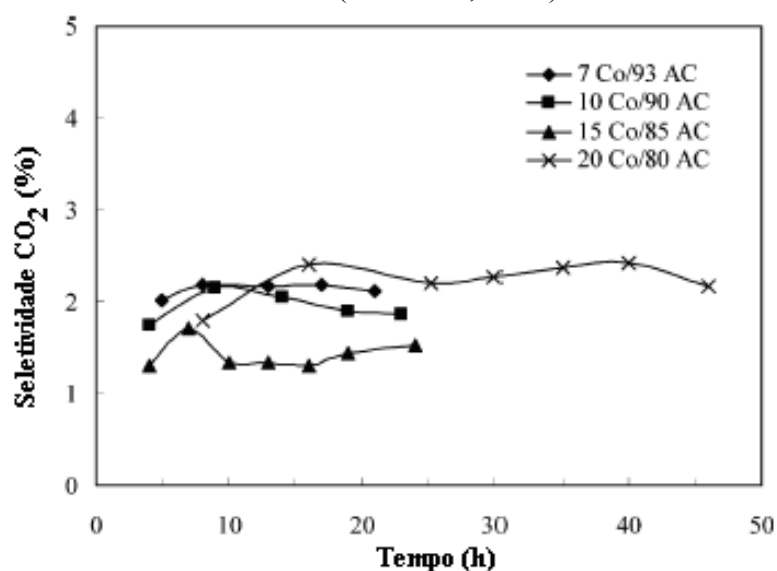


Figura 2.23 – Seletividade para CO_2 para catalisador com diferentes teores de Co/carbono ativado (MA et al., 2004).

Verifica-se, pela Figura 2.21, que a conversão é influenciada pelo teor de cobalto no catalisador, sendo que o aumento do teor de cobalto no catalisador provoca um aumento da conversão de CO. Além da conversão, a seletividade para hidrocarbonetos leves aumenta com o aumento do teor de cobalto, verificada pela seletividade de CH_4 (Figura 2.22). A Figura 2.23 mostra a baixa seletividade dos catalisadores para a formação de CO_2 , mostrando a baixa atividade da reação de Shift.

O efeito do teor de cobalto na seletividade a hidrocarbonetos líquidos é mostrado na Tabela 2.4. As análises foram feitas em um cromatógrafo a gás.

Tabela 2.4 – Composição dos hidrocarbonatos líquidos formados com catalisadores com diferentes concentrações de cobalto (MA et al., 2004).

Catalisador	C4 - C11	C12 – C20
7 % Co/AC	45,0	55,0
10 % Co/AC	61,7	38,3
15 % Co/AC	73,2	26,8
20 % Co/AC	71,4	28,6

Verifica-se que a distribuição dos produtos na fase líquida é fortemente dependente do teor de cobalto do catalisador, isto é, hidrocarbonetos com maiores cadeias carbônicas (>C12) são formados com catalisadores com menores concentrações de cobalto (< 10 %). Uma explicação para isto é que pequenas partículas de cobalto favorecem o crescimento de cadeias carbônicas, pois resultam em uma alta dispersão metálica. Além disso, elevados teores de cobalto poderiam formar aglomerados que causariam o bloqueio de pequenos e médios poros do suporte.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo, estão especificados os materiais, os equipamentos, os procedimentos experimentais empregados na preparação, as caracterizações dos catalisadores e os testes catalíticos. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Catálise do Núcleo de Físico-Química da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) e no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.1 - Matéria-Prima e Equipamentos

3.1.1 - Reagentes para Preparação dos Catalisadores:

- Nitrato de Cobalto Hexahidratado P.A. ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$); MM = 291,03 g/gmol - VETEC.
- Bicarbonato de Amônio, Hidrogenocarbonato Puríssimo (NH_4HCO_3); MM = 79,06 - g/gmol - VETEC.
- Ciclohexano P. A. (C_6H_{12}); MM = 84,16 g/gmol - VETEC.
- Squalane ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$), 99 %; MM = 422,83 g/gmol - ALDRICH.
- Ácido nióbico (HY-340) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

3.1.2 – Gases utilizados:

- Hélio 99,99 % - Air Products;
- Hidrogênio 99,99 % - White Martins;
- Nitrogênio 99,99 % - IBG.
- Mistura CO (98,0 % mol/mol)/He (2 % mol/mol)- White Martins;
- Gás de síntese: mistura de hidrogênio (64,140 % mol/mol), monóxido de carbono (31,840 % mol/mol) e hélio (4,020 % mol/mol) - White Martins.
- Ar comprimido – compressor.

3.1.3 - Equipamentos:

- Cromatógrafo de gases - modelo GC-17A - Shimadzu.
- Auto-Injetor - modelo AOC-20i - Shimadzu.
- Interface cromatógrafo/microcomputador - CBM-102 - Shimadzu.
- Coluna capilar DB-1; comprimento 60 m, diâmetro 0,25 mm, filme 0,25 μm - J&W Scientific.
- Coluna Empacotada com comprimento 6 m e diâmetro 1,8 in - Hayesep D.
- Reator leito de lama de aço inoxidável com volume de 500 mL - Autoclave Engineers.
- Reator de vidro pyrex, com um diâmetro externo de 2,5 cm e comprimento de 20 cm, provido de uma placa de vidro sinterizado com 4 mm de espessura.
- MFC, controlador de fluxo mássico - Brooks Instruments.
- Transformador e variador de voltagem - STF.
- Espectrômetro de massa - modelo *QMS 422- Balzers*.
- *Mastersizer* – Equipamento utilizado para fazer distribuição granulométrica.
- Estufa.
- Forno de cerâmica.
- Forno de vidro.
- Programadores de temperatura - Therma.
- Aparelho para medida de área específica - modelo Quantasorb Jr - Quantachrome.
- Termopares tipo K.

3.2 - Preparação de Catalisadores

3.2.1 – Preparação do suporte

O suporte utilizado para a preparação dos catalisadores foi o óxido de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtido pela calcinação do ácido nióbico, HY-340. A calcinação foi realizada em mufla, aumentando a temperatura em 100 $^{\circ}\text{C}$ / h até a temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

O objetivo da calcinação é converter o ácido nióbbico em óxido de nióbio, garantindo que a estrutura deste não se alterasse durante as posteriores etapas de calcinação (400 °C) e redução dos catalisadores (500 °C).

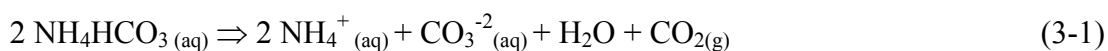
Após, foi feita a medida da área superficial pelo método BET.

3.2.2 - Método de precipitação

A técnica de preparo do catalisador foi a mesma utilizado por MACEDO (1984) e SOARES (1994) e consiste em adicionar lentamente um agente precipitante do precursor metálico sobre o suporte pré-tratado.

O precursor metálico utilizado para o preparo dos catalisadores foi o nitrato de cobalto hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e o agente precipitante foi o bicarbonato de amônio, NH_4HCO_3 , ambos da VETEC.

Assim ocorre a formação gradativa do íon CO_3^{-2} que depois de certo tempo formará o precipitado, de acordo com as seguintes equações:



Foram preparados catalisadores suportados em óxido de nióbio com 5, 10, 15 e 25 % em massa de Cobalto.

A Tabela 3.1 mostra a concentração das soluções aquosas de nitrato de cobalto e de bicarbonato de amônio utilizadas para preparar os respectivos catalisadores.

Tabela 3.1 - Concentrações das soluções aquosas de nitrato de cobalto e de bicarbonato de amônio utilizadas para a preparação dos catalisadores com diferentes concentrações de cobalto

Catalisador [%]	Concentração da solução $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [M]	Concentração da solução NH_4HCO_3 [M]
5	0,23	0,36
10	0,46	0,72
15	0,69	1,08
25	1,15	1,80

Em um béquer foi adicionado 4 mL da solução de nitrato de cobalto por grama de óxido de nióbio. A suspensão foi mantida sob agitação e a temperatura 50 °C, esta temperatura foi utilizada para não haver volatilização do agente precipitante (SOARES, 1994).

Com o auxílio de uma bureta foi adicionada, gota a gota, uma solução de bicarbonato de amônio, com um excesso, para garantir a precipitação completa do cobalto (SOARES, 1994).

Após a precipitação, o catalisador foi filtrado, a vácuo, e seco, a 120 °C, na estufa, durante uma noite, sendo então calcinado, na mufla do Laboratório de Catálise da FEQ-UFU, a 400 °C por 4 horas. Os catalisadores preparados foram peneirados em uma peneira com abertura de 45 µm (200 Tyler/mesh).

3.3 - Caracterização dos Catalisadores

3.3.1 - Absorção atômica

O método de espectrofotometria de absorção atômica foi usado para a determinação do teor metálico de cobalto nos catalisadores. A análise foi realizada no espectrômetro de absorção atômica AA-500, do Laboratório de Química Analítica do IQ-UFU, mediante a solubilização dos catalisadores.

3.3.1.1 - Solubilização dos catalisadores

Em 0,1g de catalisador adicionou 0,5 mL de água régia e 4 mL de HF, aqueceu em banho-maria até sua completa dissolução (SILVA, 1992).

3.3.1.2 - Diluição

Foram feitas duas diluições consecutivas, primeiramente diluiu-se a solução aberta em 100 mL de água deionizada e a segunda foi 1 mL da primeira em 50 mL de água deionizada.

3.3.1.3 - Análise

No espectrômetro de absorção atômica, utilizando a lâmpada apropriada para detecção de íons cobalto, foi feita a curva de calibração utilizando soluções padrões de cobalto com concentrações de 2,5, 5,0, 7,5, e 9,0 µg/mL. Em seguida, foi feita a medida da concentração de cobalto das amostras preparadas. As condições de análise de absorção atômica estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições de análise para espectrômetro de absorção atômica

Parâmetro de Análise	Co
Chama	Ar/acetileno
Corrente de lâmpada (mA)	5,0
Comprimento de onda (nm)	240,7
Fenda (mm)	0,2

3.3.2 – Medida de Área Superficial – Método de BET

A textura do catalisador sólido é extremamente importante para a atividade e seletividade catalítica. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, bem como a quantidade destes. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica (RODELLA, 2001).

Uma das maneiras mais simples de determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL, 1982).

Conhecendo a área S ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela seguinte equação:

$$S_w = \frac{V_m SN}{M} \quad (3-3)$$

Na qual N é número de Avogrado e M o volume molecular do gás.

Entre os modelos descritos pela literatura para descrever os fenômenos de adsorção, o maior destaque é para o tratamento considerado por Braunauer, Emmet e Teller (BET) para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3-4)$$

Na qual V é o volume de gás adsorvido à pressão P , P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (3-5)$$

Onde E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E_2 é o calor de liquefação do gás adsorvente, R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura em Kelvin.

A equação de BET é válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35, pois a equação despreza as heterogeneidades na superfície dos sólidos. Neste domínio de pressão, a variação linear de $P/[V(P_0 - P)]$ em função de (P_0/P) permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (3-6)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (3-7)$$

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se:

$$S_{BET} (m^2 / g) = 4,35.V_m \quad (3-8)$$

As medidas foram realizadas no equipamento *Quantasorb Jr.* da *Quantachrome*, do Laboratório de Catálise da FEQ-UFU, que possui um detector de condutividade térmica e um controlador de pressão parcial de gases. Variou-se a pressão parcial de nitrogênio em fluxo de hélio em 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,25.

As amostras foram pré-tratadas a 180 °C por uma noite com fluxo de 25 mL/min de nitrogênio. E os cálculos foram feitos uma planilha eletrônica utilizando a Equação de BET.

3.3.3 – Análise Granulométrica

As análises granulométricas do ácido nióbico calcinado a 500 °C / 5 h (Nb_2O_5) e do catalisador peneirado com maior concentração de cobalto, ou seja, o catalisador com 25 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, foram realizadas, em solução aquosa, à temperatura ambiente, no equipamento *Mastersize*, do laboratório de sistemas particulados da FEQ-UFU.

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

Como objetivo de estimar a dispersão de cobalto nos catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ fez-se a dessorção de CO à temperatura programada (DTP-CO). Esta técnica consiste em ativar 1 g do catalisador pela redução com H_2 puro, limpeza com He, quimissorção do CO e nova limpeza do catalisador com He.

A dessorção foi efetuada pelo aquecimento do catalisador a uma taxa de 10 °C / min até 500 °C, utilizando He como gás inerte de arraste a uma vazão de 50 mL/min. A descrição do procedimento utilizado para fazer a medida de DTP-CO está na Figura 3.1. O gás efluente do reator foi analisado por um espectrômetro de massas, onde foram monitorados os sinais das massas (m/e) 2, 4, 15, 18, 26, 27, 28, 29, 30, 40, 42, 43, 44, 56 e 58.

A dispersão foi calculada considerando $\text{CO/Co}_{(s)} = 1:1$. A Equação 3-9 mostra o cálculo da dispersão, onde CO_{ads} é a quantidade de CO adsorvido pelo catalisador e %Co corresponde a porcentagem de cobalto real obtido pela técnica de absorção atômica.

$$\% \text{Dispersão} = \frac{\text{CO}_{\text{ads}}}{\% \text{Co}} \cdot 100 \quad (3-9)$$

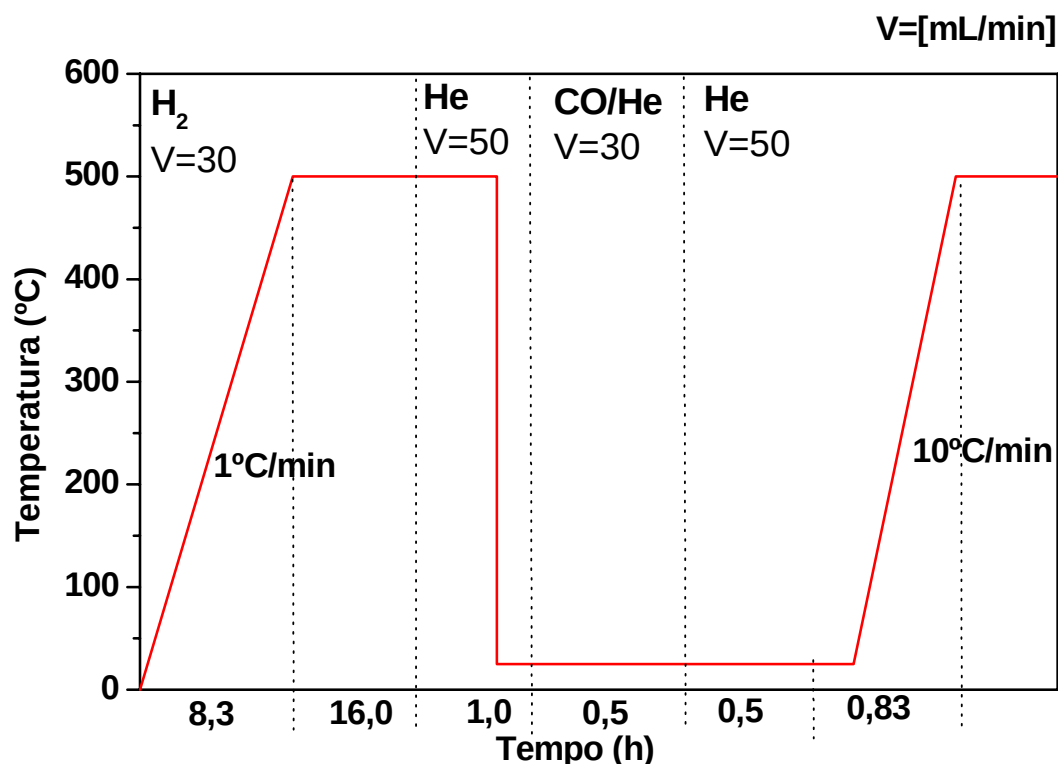


Figura 3.1 – Esquema do procedimento para DTP-CO.

3.4 - Testes Catalíticos – A Síntese de Fischer-Tropsch

Os testes catalíticos da Síntese de Fischer-Tropsch foram realizados no Laboratório de Catálise da FEQ-UFU, em um reator de leito de lama agitado, com a finalidade de verificar a atividade e a seletividade dos catalisadores com diferentes teores de Co/Nb₂O₅ frente à variação das condições operacionais.

3.4.1 - Descrição do sistema utilizado para a SFT

O reator de leito de lama utilizado para a Síntese de Fischer-Tropsch era de aço inoxidável, com volume de 500 mL, equipado com chicanas e hélices para a agitação, possuía uma camisa de aquecimento, um manômetro e um termopar localizado no seio da mistura. Fazia parte do sistema, uma torre de controle com um indicador/controlador de

temperatura da mistura, um indicador/controlador de temperatura da camisa de aquecimento, um indicador de pressão do reator, um controle de rotação da hélice de agitação e um indicador dessa rotação. A Figura 3.2 mostra o reator leito de lama com a camisa de aquecimento e torre de controle.



Figura 3.2 – Reator leito de lama com a camisa de aquecimento e torre de controle.

O sistema utilizado para a SFT era constituído basicamente por um reator de aço inoxidável acoplado a um cromatógrafo de gases e este a um micro computador. Para melhor compreensão do sistema, a Figura 3.3 mostra o esquema da unidade.

Ao reator leito de lama foi conectado, mediante um tubo flexível, um reator de leito fixo no qual se realizou a redução dos catalisadores. O reator de leito fixo era de vidro pyrex, com um diâmetro externo de 2,5 cm e comprimento de 20 cm, provido de uma placa de vidro sinterizado com 4 mm de espessura, para sustentação da massa catalítica. O aquecimento deste reator foi promovido por um forno de vidro conectado a um indicador/programador linear de temperatura.

Entre o reator leito de lama e o cromatógrafo haviam dois condensadores, um que trabalhava com alta pressão e temperatura e outro de vidro pyrex imerso em um banho de gelo

com etanol. A finalidade destes condensadores era impedir que hidrocarbonetos com grandes massas moleculares chegassem ao cromatógrafo.

A tubulação utilizada na unidade era de aço inoxidável com diâmetro externo de 1/8 in. A linha era aquecida a 230 °C desde a saída dos gases do controlador de fluxo mássico (MFC) até a entrada do cromatógrafo. O aquecimento da linha foi feito por uma resistência, recoberta por um tecido isolante térmico, ligada em um Variac. Cinco termopares foram distribuídos ao longo da linha e conectados a um indicador de temperatura. Havia um termopar no “T” de by-pass após o reator (235 °C), um no condensador com pressão (88 °C), um na válvula reguladora de pressão/vazão (115 °C), um no injetor do cromatógrafo (155 °C) e um no forno da válvula de injeção (192 °C).

A análise do efluente do reator foi realizada em um cromatógrafo de gases da marca *Shimadzu* modelo GC-17A ATF versão 3, com dois detectores: o TCD – Detector de Condutividade Térmica e o FID – Detector de Ionização de Chama. O TCD utilizava o hidrogênio como gás de referência para a quantificação de hélio ou o hélio como gás de referência para a quantificação de hidrogênio. Em ambos os casos, a pressão utilizada foi de 75 kPa. Para o FID, a pressão de hélio, hidrogênio, e ar foram de 80, 55 e 40 kPa, respectivamente.

Foram utilizadas duas colunas cromatográficas: uma empacotada e uma capilar. A coluna empacotada era da marca *Haye Sep*, modelo D 80/100, com 6 m de comprimento e 1,8 in de diâmetro, utilizada na separação de produtos leves. A coluna capilar era da *J&W Scientific*, modelo DB-1, de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, utilizada na separação dos produtos pesados.

O cromatógrafo possuía um sistema de auto-injeção de líquidos, que foi utilizado para fazer a análise da lama após a reação.

Ao cromatógrafo foi conectado um micro computador interfaceado por um módulo de comunicação, da marca *Shimadzu* modelo CBM-102.

Os métodos utilizados pelo cromatógrafo durante as análises serão descritos posteriormente.

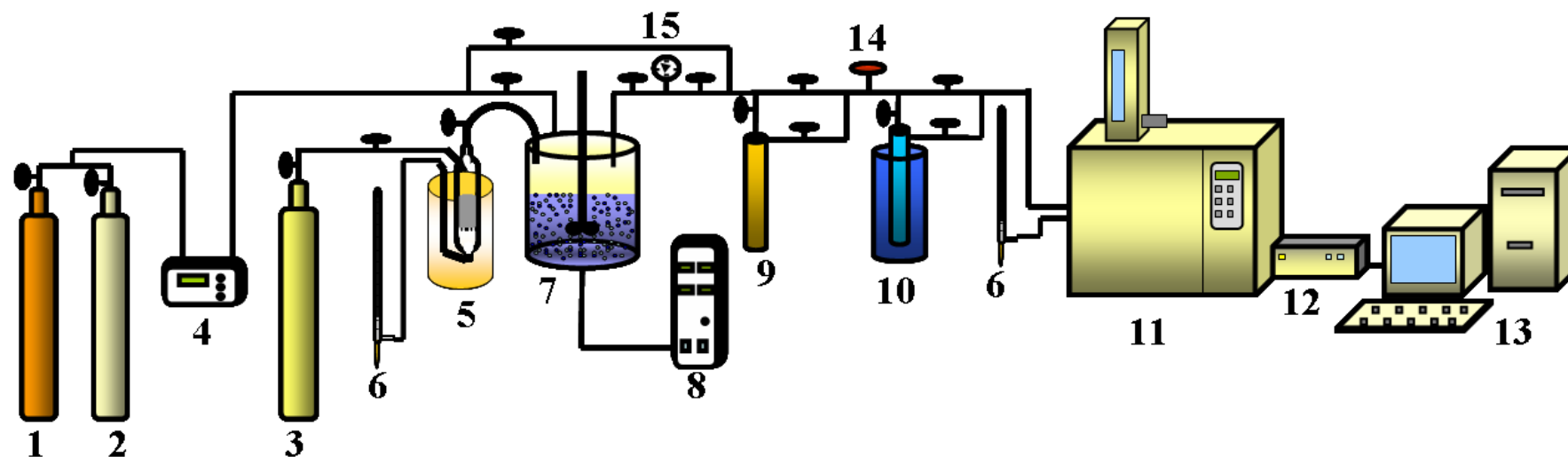


Figura 3.3 – Esquema da Unidade de Síntese de Fischer-Tropsch.

Os componentes da Unidade são identificados abaixo:

- | | |
|--|------------------------------------|
| 1 - Cilindro de hélio | 9 - Condensador com pressão |
| 2 - Cilindro de gás de síntese | 10 - Condensador com gelo |
| 3 - Cilindro de hidrogênio ultra-puro | 11 - Cromatógrafo de gases (GC) |
| 4 - Controlador de fluxo mássico (MFC) | 12 - Interface CBM-102 |
| 5 - Reator de leito fixo com forno | 13 - Microcomputador |
| 6 - Medidor de fluxo gasoso do tipo bolhômetro | 14 - Válvula reguladora de pressão |
| 7 - Reator leito de lama com agitador | 15 - Manômetro |
| 8 - Torre indicadora/controladora de temperatura, pressão e agitação | |

3.4.2 - Procedimentos Experimentais dos Testes Catalíticos

A seguir, estão descritos os procedimentos experimentais utilizados para a realização da SFT no reator leito de lama.

3.4.2.1 – Ativação do catalisador – Redução

No reator de leito fixo, anexo ao reator de leito de lama, realizou-se a redução ex-situ de 15 gramas de catalisador a 500 °C por 16 horas, utilizando uma rampa de temperatura de 1 °C / min, com fluxo de gás hidrogênio de 150 mL/min. Esta temperatura de redução foi utilizada por favorecer o efeito SMSI (forte interação metal suporte). A seguir, resfriou-se o catalisador à temperatura ambiente mantendo o fluxo de hidrogênio. A Figura 3.4 mostra o esquema simplificado da redução do catalisador.

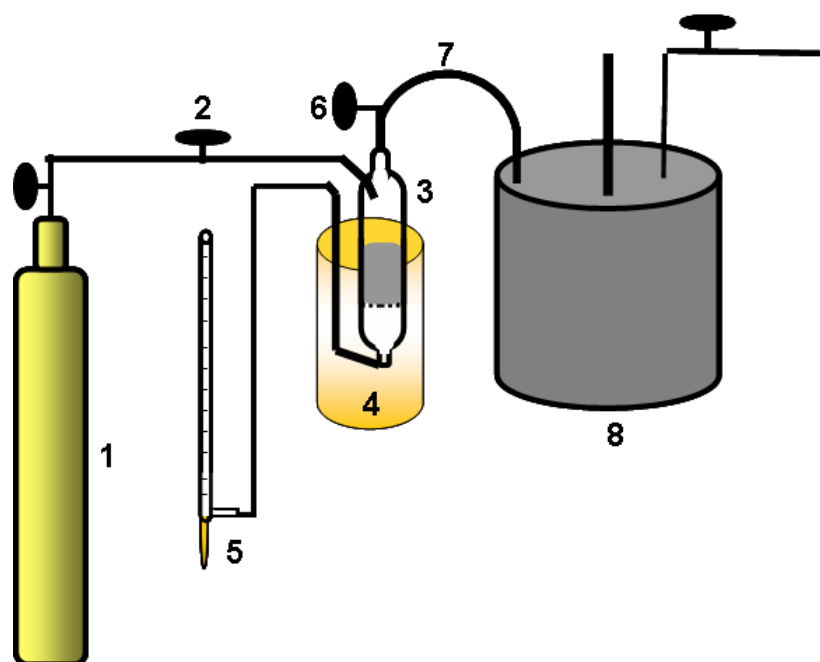


Figura 3.4 – Esquema dos equipamentos utilizados para redução e transferência do catalisador do reator leito fixo para o reator leito de lama.

Onde:

1 – Cilindro de hidrogênio
2 – Válvula micrométrica

3 – Reator leito fixo com catalisador
4 – Forno

- | | |
|---|--------------------------|
| 5 – Medidor de fluxo gasoso do tipo
bolhometro | 7 – Tubo flexível |
| 6 – Válvula abre/fecha | 8 – Reator leito de lama |

3.4.2.2 – Preparação do reator de leito de lama

Colocou-se 150 gramas de solvente (Octacosano – $C_{28}H_{58}$ ou Squalane $C_{30}H_{62}$) no reator leito de lama. No caso do solvente octacosano, que é sólido à temperatura ambiente, aqueceu-o o reator até 65 °C para fundi-lo. Em seguida vedou-o, parafusando-o em sua cobertura.

3.4.2.3 – Remoção do oxigênio do sistema

Com o reator leito de lama e os condensadores em by-pass iniciou-se a passagem de gás hélio a uma vazão aproximada de 200 mL/min. Após, forçou-se a passagem do gás pelo reator e pelos condensadores. O gás efluente foi analisado pelo cromatógrafo utilizando o TCD, com hidrogênio como o gás de referência e a coluna empacotada. Acompanhou-se a diminuição do pico de oxigênio, até este desaparecer. O método cromatográfico utilizado para remoção do oxigênio do sistema encontra-se no Anexo A (1.1).

3.4.2.4 – Transferência do catalisador

Isolou-se o reator leito de lama fechando as válvulas de entrada e saída de gases. Transferiu-se o catalisador reduzido do reator leito fixo para o reator leito de lama através do tubo flexível.

3.4.2.5 – Pressurização do Sistema

Pressurizou-se o reator leito de lama com gás hélio a uma pressão abaixo da pressão final desejada. Com o reator isolado, iniciou-se o aquecimento do reator até a temperatura desejada.

Realizou-se a troca do hélio pelo gás de síntese, ajustando-se, pelo medidor de fluxo tipo bolhometro, a vazão em 117 mL/min, mantida pelo controlador de fluxo mássico.

Ajustou a pressão da linha e do condensador com pressão com gás de síntese através da válvula reguladora de pressão.

3.4.2.6 – Análise do Gás de Síntese

Analizou-se cromatograficamente, pela coluna empacotada, o gás de síntese e obteve a razão entre as áreas de He e CO, pelo TCD, com hidrogênio como gás de referência. O método cromatográfico utilizado para análise do gás de síntese encontra-se no Anexo A (1.2).

3.4.2.7 – Início da reação – Análise dos Hidrocarbonetos Leves

A reação iniciou-se pela passagem do gás de síntese no reator. Aguardou-se 30 minutos para iniciar as análises cromatográficas. As análises foram feitas a cada hora, durante 72 horas.

O gás efluente do reator passava pelos dois condensadores para reter hidrocarbonetos pesados, com mais de cinco carbonos. A coluna utilizada, nesta etapa, era a coluna empacotada, sendo que esta coluna não é adequada para separação de hidrocarbonetos pesados. Para melhor compreensão, a Figura 3.5 mostra o esquema simplificado da unidade durante esta etapa.

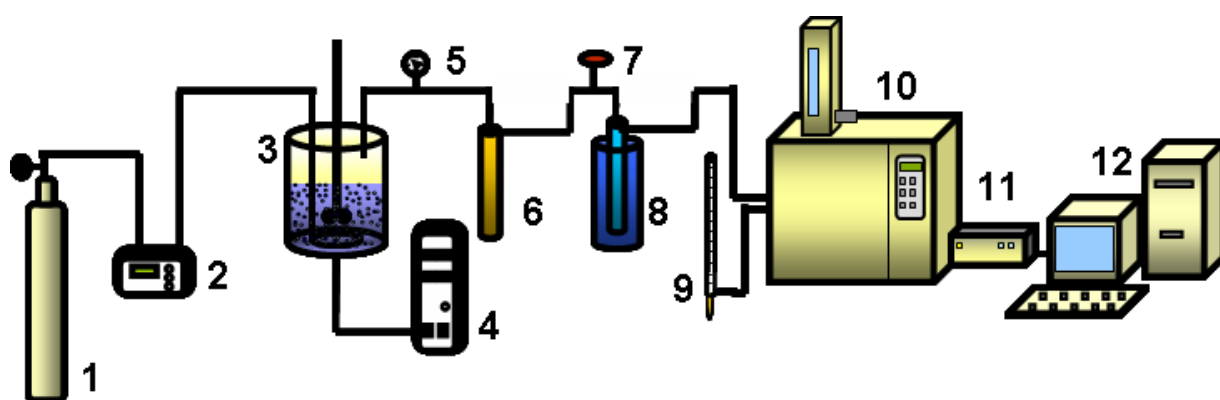


Figura 3.5 – Esquema simplificado dos equipamentos utilizados no início da reação e quantificação dos hidrocarbonetos leves produzidos.

Onde:

1 – Cilindro de gás de síntese

3 – Reator

2 – MFC, controlador de fluxo mássico

4 – Torre de controle

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 5 – Manômetro | 9 – Medidor de fluxo gasoso do tipo bolhometro |
| 6 – Condensador com pressão | 10 – Cromatógrafo |
| 7 – Válvula reguladora de pressão | 11 – CBM-102 |
| 8 – Condensador com gelo | 12 – Microcomputador |

Realizou-se esta análise cromatográfica utilizando a coluna empacotada e os detectores TCD e FID em série. O método cromatográfico utilizado para análise dos hidrocarbonetos leves encontra-se no Anexo A (1.3). Pelo TCD observaram-se os picos referentes ao He, CO, CH₄, CO₂ e de C₂ (hidrocarboneto com dois carbonos). Pelo FID observam-se os picos referentes a CH₄, C₂H₂, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄ (hidrocarbonetos com 4 carbonos) e C₅+ (hidrocarbonetos com 5 ou mais carbonos).

As metodologias de cálculo utilizadas para conversão de CO e seletividades estão descritas no item 3.4.3.

3.4.2.8 – Análise dos Hidrocarbonetos Pesados

Para realizar esta análise, interrompeu a passagem pelos condensadores, para que todo o efluente do reator fosse analisado cromatograficamente através de uma coluna capilar, DB-1, utilizando apenas o FID como detector. Assim, foi possível detectar picos referentes à C₃- (hidrocarbonetos com 3 ou menos carbonos) e de C₄ até C₂₄. O método cromatográfico utilizado para análise dos hidrocarbonetos pesados encontra-se no Anexo A (1.4).

3.4.2.9 – Análise de Hidrogênio

Com o gás efluente do reator passando pelos condensadores, o cromatógrafo com a coluna capilar e o TCD com He como gás de referência, realizou-se a análise do hidrogênio consumido pela reação. Com o reator em by-pass fez-se a análise do gás de síntese e obteve-se a razão entre as áreas de H₂ e de CO. Os métodos cromatográficos da análise de H₂ da reação e do H₂ do gás de síntese encontram-se no Anexo A (1.5).

3.4.2.10 – Final da Reação

Ao final da reação retirou-se a camisa de aquecimento, despressurizou o reator e a linha e recolheu-se amostras da lama e dos produtos condensado. A limpeza do reator foi com ciclohexano.

3.4.2.11 – Análise da lama

Utilizou-se o Auto-Injetor do cromatógrafo para analisar as lamas recolhidas, através da coluna capilar, utilizando o FID como detector. O método cromatográfico utilizado para análise da lama encontra-se no Anexo A (1.6).

Para as lamas do Squalane que permaneceram no estado líquido à temperatura ambiente, deixou-se o catalisador decantar e analisou-se 0,1 µL Para as lamas do Octacosano e do Squalane que solidificaram o seguinte procedimento foi adotado:

Dissolveu-se a lama em ciclohexano e filtrou-a em funil número 4 para retirar o catalisador. Deixou-se o ciclohexano evaporar da lama em placa de vidro aquecida a 60 °C. Esfriou-se até temperatura ambiente. Pesou-se 0,2 g da lama e solubilizando em 15 mL de ciclohexano. Analisou-se esta solução no cromatógrafo com o auxílio do Auto-Injetor.

Ainda foi feita a injeção das lamas puras de Squalane e Octacosano para verificar quais os hidrocarbonetos presentes nesta.

3.4.3 – Metodologia de Cálculo

A metodologia de cálculo mostrada, a seguir, foi utilizada para o cálculo da conversão de CO e da seletividade dos hidrocarbonetos.

3.4.3.1 – Cálculo das vazões molares

A vazão molar foi medida à temperatura e pressão ambiente com ajuda de um medidor de fluxo gasoso tipo bolhômetro e utilizando a Equação 3-10.

$$F_i = Q_{gas} \cdot Y_i \cdot \frac{P}{RT} \quad (3-10)$$

Na qual:

F_i = vazão molar do componente i na corrente gasosa

Q_{gas} = vazão volumétrica total da corrente gasosa

Y_i = fração molar do componente i na corrente gasosa

P = pressão (1 atm)

R = constante universal dos gases

T = temperatura ambiente (298 K)

3.4.3.2 – Cálculo da conversão de monóxido de carbono

Calculou-se a conversão de CO pela Equação 3-11.

$$\%conv.CO = \frac{Fco_{ent} - Fco_{sai}}{Fco_{ent}} * 100 \quad (3-11)$$

Na qual:

$\% conv.CO$ = % de conversão de CO

Fco_{ent} , Fco_{sai} = vazão molar de CO na corrente gasosa que entra e que sai do reator, respectivamente.

Aplicando-se a Equação 3-10 para os componentes gasosos He e CO na corrente de saída e dividindo-se uma pela outra, tem-se:

$$\frac{Fco_{sai}}{FHe_{sai}} = \frac{Yco_{sai}}{YHe_{sai}} \quad (3-12)$$

Sabe-se que $FHe_{sai} = FHe_{ent}$, pois o He é usado como gás de referência, pode-se calcular então o Fco_{sai} da seguinte forma:

$$Fco_{sai} = FHe_{ent} \frac{Yco_{sai}}{YHe_{sai}} \quad (3-13)$$

Substituindo-se a Equação 3-13 na Equação 3-11, tem-se a Equação 3-14:

$$\%conv.CO = \left(1 - \frac{X1_{sai}}{X1_{ent}} \right) * 100 \quad (3-14)$$

Na qual:

$X1_{entra}$ e $X1_{sai}$ são respectivamente as razões entre as frações molares de CO e He nas correntes gasosas de entrada e saída.

Ou seja,

$$\%conv.CO = \left(1 - \frac{(y_{CO} / y_{He})_{sai}}{(y_{CO} / y_{He})_{ent}} \right) * 100 = \left(1 - \frac{(A_{CO} / A_{He})_{sai}}{(A_{CO} / A_{He})_{ent}} \right) * 100 \quad (3-15)$$

3.4.3.3 – Cálculo da seletividade para CH₄ e CO₂ pelo TCD

$$SC_1 = \frac{FC_1}{Fco_{ent} - Fco_{sai}} * 100 \quad (3-16)$$

Na qual:

SC_1 é a seletividade de metano formado em base molar.

Por analogia com a Equação 3-13 o FC_1 pode ser calculado a partir da seguinte expressão:

$$FC_1 = FHe_{ent} \frac{yC1_{sai}}{yHe_{sai}} \quad (3-17)$$

Substituindo a Equação 3-17 na Equação 3-16 tem-se a Equação 3-18:

$$SC1 = \frac{yC1_{sai}}{yHe_{sai}} \left(\frac{1}{X1_{ent} - X1_{sai}} \right) * 100 \quad (3-18)$$

Ou seja:

$$SC1 = \left(\frac{A_{C1}}{A_{He}} \right)_{sai} * f_{C1} * \left(\frac{1}{(A_{CO} / A_{He})_{entra} - (A_{CO} / A_{He})_{sai}} \right) * 100 \quad (3-19)$$

Onde f_{C1} é o fator de resposta para metano em relação ao hélio. A tabela com os fatores resposta para dos compostos encontra-se no Anexo B.

Fazendo-se uma analogia com Equação 3-19, para CO_2 , tem-se a Equação 3-20:

$$S_{CO_2} = \left(\frac{A_{CO_2}}{A_{He}} \right)_{sai} * f_{CO_2} * \left(\frac{1}{(A_{CO} / A_{He})_{entra} - (A_{CO} / A_{He})_{sai}} \right) * 100 \quad (3-20)$$

3.4.3.4 – Cálculo das seletividades para C2, C3, C4 e C5+ pelo FID.

Embora detectados hidrocarbonetos nas faixas C1 até C6 nas análises pelo FID, apenas frações C1 até C4 foram utilizadas a fim de facilitar a comparação com dados de literatura. As frações C5 e C6 forma incluídas na S_{C5+} .

Conhecendo-se as SC_1 e SC_{CO_2} , calculadas através das TCD, podem-se determinar as seletividades dos hidrocarbonetos nas faixas C2 até C4 pelo FID da seguinte forma:

$$SC_N = \frac{nFC_n}{FCO_{ent} - FCO_{sai}} 100 = \frac{n.y_{C_n}}{y_{C_1}} SC_1 \quad (3-21)$$

Na qual:

C_N = hidrocarboneto com n átomos de carbono (N=1 até 4)

Ou seja,

$$SC_N = N * \left(\frac{A_{CN}}{A_{C1}} \right)_{sai} * f_{CN} * SC_1 \quad (3-22)$$

As seletividades dos hidrocarbonetos com mais do que 5 átomos de carbono são agrupadas e calculadas da seguinte forma:

$$S_{C5+} = 100 - S_{CO_2} - \sum_{n=1}^4 (S_{Cn}) \quad (3-23)$$

3.4.3.5 – Cálculo do α – Modelo de Distribuição ASF

Calculou-se a probabilidade de crescimento de cadeia (α), para a mistura gasosa e para a lama, através das frações mássicas experimentais, pelo modelo de distribuição de produtos de ASF dado pela Equação 3-24:

$$\ln(m_n) = \ln(1 - \alpha) + (n - 1) \ln(\alpha) \quad (3-24)$$

3.4.3.6 – Cálculo do ΔG das reações envolvidas na SFT

As propriedades padrões da reação variam com a temperatura, assim, foi calculada a Energia de Gibbs (ΔG°) para as reações envolvidas na SFT. A Equação 3-25 foi utilizada para este cálculo na faixa de temperatura dos testes catalíticos (200 a 300 °C) e pressão de 1 bar (SMITH, 2000).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_0 - \frac{T}{T_0} (\Delta H^\circ_0 - \Delta G^\circ_0) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (3-25)$$

Na qual: ΔG° e ΔG°_0 são a Energia de Gibbs de reação padrão na temperatura T e na temperatura de referência, respectivamente. ΔH°_0 é o calor de reação na temperatura de referência T_0 . C_p° é capacidade calorífica padrão de reação. Sendo que os valores de ΔG°_0 , ΔH°_0 e $C_p^\circ_0$ são constantes tabeladas (REID, 1996).

3.4.4 – Testes Catalíticos – Catalisadores e Condições de Reação

Foram testados, no reator leitos de lama, catalisadores de Co/Nb₂O₅ com diferentes porcentagens de cobalto. Variaram-se as condições operacionais de reação: temperatura e pressão e ainda variou-se à composição do gás de síntese (H₂/CO). Em todos os testes catalíticos foram verificadas a conversão de CO, as seletividades para a produção de hidrocarbonetos leves, a seletividade para produção de hidrocarbonetos pesados, e a seletividade para a produção de CO₂. Foram calculadas a distribuições ASF e as probabilidades de crescimento de cadeia, o α .

A seguir, são relatadas as condições operacionais e os catalisadores utilizados para os testes catalíticos. Ressaltando-se que o GHSV utilizado para todos os testes catalíticos foi de 600 h^{-1} . O cálculo do GHSV encontra-se no Anexo C.

3.4.4.1 – Efeito do teor de cobalto no catalisador

Realizaram-se testes catalíticos variando-se a porcentagem de cobalto nos catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$. Para esta avaliação manteve-se constantes a temperatura em 220°C , a pressão em 20 bar e utilizando o gás de síntese de razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$. A Tabela 3.3 mostra as condições operacionais utilizadas para a avaliação do efeito do teor de cobalto no catalisador.

3.4.4.2 – Efeito da temperatura

Para esta avaliação utilizou-se o catalisador 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, com a pressão de reação de 20 bar e o gás de síntese de razão H_2/CO igual a 2. A Tabela 3.4 mostra as condições operacionais dos testes catalíticos para avaliação do efeito da temperatura.

3.4.4.3 – Efeito da pressão

Para avaliação do efeito da pressão utilizou-se o catalisador com 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$, o gás de síntese de razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ e manteve-se constantes a temperatura em 275°C . As pressões utilizadas nos testes foram de 20 bar e de 10 bar. Ambos os testes catalíticos foram realizados em duplicatas, para avaliar a reprodutibilidade dos resultados. A Tabela 3.5 mostra as condições operacionais para a avaliação do efeito da pressão.

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

Na avaliação do efeito da razão H_2/CO do gás de síntese utilizou-se o catalisador com 10 % $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ manteve-se constantes a temperatura em 250°C e a pressão em 20 bar. Na Tabela 3.6 é mostrada a condição utilizada para a realização dos testes catalíticos para avaliação deste efeito.

3.4.4.5 – Teste em Branco

Foi realizado um teste em branco, ou seja, sem a presença do catalisador. Iniciou-se o teste com a temperatura 220 °C e pressão de 20 bar. Posteriormente aumentou a temperatura do reator para 250, 275 e 300 °C, por um período de 30 horas em cada temperatura.